



**Titre:** Système de mesure des propriétés thermoélectriques appliqué au  
phosphore noir

**Auteur:** Jean-David Grenon

**Date:** 2016

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Grenon, J.-D. (2016). Système de mesure des propriétés thermoélectriques  
appliqué au phosphore noir [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de  
Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/2144/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/2144/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** David Ménard, & Richard Martel  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYSTÈME DE MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES APPLIQUÉ AU  
PHOSPHORE NOIR

JEAN-DAVID GRENON  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
AVRIL 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

SYSTÈME DE MESURE DES PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES APPLIQUÉ AU  
PHOSPHORE NOIR

présenté par : GRENON Jean-David

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph. D., président

M. MÉNARD David, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. MARTEL Richard, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. MOUTANABBIR Oussama, Ph. D., membre

## DÉDICACE

*C'est le travail que l'on n'a pas commencé  
qui est le plus long à finir  
- Hamfast Gamegie*

## REMERCIEMENTS

Je dois d'abord et avant tout rendre grâce à Élisabeth pour son support moral et l'aide qu'elle m'a donnée pendant ma rédaction. Jongler avec le travail le jour et le mémoire le soir était déjà difficile, je n'aurais pas pu gérer seul une balle de plus.

Je veux aussi remercier David Ménard et Richard Martel pour le fascinant projet qu'ils m'ont offert. Monter ce système de mesure a été un bon défi à relever et j'ai énormément appris sur les phénomènes thermoélectriques pendant ma maîtrise.

Je dois également rendre son dû à Christian Lacroix pour son support sur le montage expérimental, sans qui le système serait encore un heureux mélange de pâte thermique et de saphir. Je lève aussi mon chapeau à Georges Cerny à qui je dis « merci beaucoup ». Je souligne aussi l'assistance de Pierre Lévesque qui m'en a beaucoup appris sur les aspects moins évidents des expérimentations sous vide.

Pour terminer, une attention toute particulière à mes deux bons vieux amis que le génie physique ne m'a pas permis de voir aussi souvent que je l'aurais voulu, Antoine et Mathieu. Je salue aussi mes amis du programme qui sont trop nombreux pour être énumérés ; j'ai eu beaucoup de plaisir à discuter de physique avec vous.

## RÉSUMÉ

Ce mémoire traite d'un projet visant à concevoir un système de mesure des coefficients thermoélectriques du phosphore noir : la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. Une grande partie est dédiée à l'explication de la provenance et des implications des coefficients thermoélectriques, au développement du formalisme de l'équation de transport thermoélectrique et à la comparaison entre les différentes méthodes de mesure de conductivité thermique. Le montage détaillé dans ce document utilise une combinaison de la méthode  $3\omega$ , une méthode électrique qui exploite la variation de la résistivité du matériau avec la température pour en estimer le taux de diffusion de chaleur qui permet de mesurer les conductivités, et d'un montage standard pour évaluer le coefficient Seebeck du phosphore noir. La fonctionnalité de l'ensemble du système a été validé sur un fil de nickel et utilisé pour caractériser un échantillon de phosphore noir. Le spécimen analysé par ce système présente une conductivité électrique de 69 S/m, une conductivité thermique de 10.6 W/(K·m) et un coefficient Seebeck de 250  $\mu\text{V/K}$ , ce qui est cohérent avec les valeurs retrouvées dans la littérature. Ce document aborde également l'impact d'un dopage en régime non dégénéré sur le phosphore noir et admet qu'un poly-cristal dopé  $p$  pourrait atteindre un coefficient  $ZT$  de 0.015 à 300 K, qui demeure en-deçà de la valeur  $ZT \sim 1$  nécessaire pour avoir des dispositifs utiles. La conception du montage physique et du protocole de mesure ouvre une voie vers l'optimisation de l'efficacité thermoélectrique du phosphore noir par dopage ionique, en plus de pouvoir servir de point de départ pour des recherches avancées sur le caractère magnéto-thermoélectrique du phosphore noir, dont la théorie prédit une expression intéressante.

## ABSTRACT

This dissertation treats of a project consisting in measuring the thermoelectric properties of black phosphorus : the electrical conductivity, the thermal conductivity and the Seebeck coefficient. An important part explains the physical considerations of thermoelectric transport, develops its mathematical formalism and compares few methods of thermal conductivity measurements. The setup explained in this document consists of a combination of the  $3\omega$  method, an electrical method that exploits the variation of resistivity of a material with temperature to approximate its heat diffusion rate and extract the conductivity properties, and a standard setup to evaluate the Seebeck coefficient of black phosphorus. The system was validated on a nickel wire and used to characterize a sample of black phosphorus. The specimen analyzed by this system has an electrical conductivity of 69 S/m, a thermal conductivity of 10.6 W/(K·m) and a Seebeck coefficient of 250  $\mu$ V/K, which are coherent with values found in litterature. This document also deals with the impact of doping on the thermoelectric coefficients in the non degenerate limit and results of numerical computation predicts a maximal  $ZT$  coefficient of 0.015 with an appropriate  $p$  doping, which is below the value of  $ZT \sim 1$  necessary to have useful devices. The physical system and its measurement protocol opens a way towards the optimization of the thermoelectric efficiency of black phosphorus by ionic doping, as well as being a starting point to more advanced research on some interesting magneto-thermoelectrical properties of black phosphorus predicted by theory.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iii
REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	vi
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	vii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	x
LISTE DES FIGURES . . . . .	xi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xiii
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Utilisation de l'énergie et pertes associées . . . . .	1
1.2 État actuel de l'utilisation des thermoélectriques . . . . .	1
1.3 Principe de fonctionnement des générateurs thermoélectriques . . . . .	3
1.4 Phosphore noir . . . . .	5
1.5 Objectifs . . . . .	9
1.6 Organisation du mémoire . . . . .	10
CHAPITRE 2 THÉORIE	11
2.1 Constantes thermoélectriques . . . . .	11
2.1.1 Conductivité électrique . . . . .	14
2.1.2 Coefficient Seebeck . . . . .	15
2.1.3 Coefficient Peltier . . . . .	15
2.1.4 Conductivité thermique . . . . .	15
2.1.5 Coefficient $ZT$ . . . . .	17
2.1.6 Capacité calorifique . . . . .	18
2.2 Équation du transport thermoélectrique . . . . .	19
2.3 Équation de la chaleur thermoélectrique . . . . .	20



2.3.1	Diffusivité thermique . . . . .	22
2.4	Propriétés thermoélectriques des métaux . . . . .	24
2.5	Propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs . . . . .	26
2.6	Dopage . . . . .	27
CHAPITRE 3 MÉTHODES DE MESURE DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE		31
3.1	Méthode Harman . . . . .	31
3.2	Méthode Van der Pauw appliquée à la conductivité thermique . . . . .	33
3.3	Méthode $3\omega$ . . . . .	34
3.4	Justification de la méthode choisie . . . . .	42
CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE		43
4.1	Conductivité thermique . . . . .	43
4.1.1	Montage physique . . . . .	43
4.1.2	LabView . . . . .	46
4.1.3	Traitement numérique . . . . .	46
4.2	Conductivité électrique . . . . .	48
4.3	Coefficient Seebeck . . . . .	49
4.3.1	Présentation de la méthode . . . . .	49
4.3.2	Montage expérimental . . . . .	50
4.3.3	Traitement numérique . . . . .	51
CHAPITRE 5 RÉSULTATS		52
5.1	Conductivité thermique . . . . .	52
5.1.1	Validation du montage sur un fil de nickel . . . . .	52
5.1.2	Mesure sur un échantillon de phosphore noir . . . . .	54
5.2	Conductivité électrique . . . . .	57
5.3	Coefficient Seebeck . . . . .	58
5.4	Coefficient $ZT$ . . . . .	60
5.5	Étude des propriétés thermoélectriques théoriques en fonction du dopage . .	61
CHAPITRE 6 CONCLUSION		66
6.1	Synthèse des travaux . . . . .	66
6.2	Limitations de la solution proposée . . . . .	67
6.3	Améliorations futures . . . . .	68
6.4	Prochaines étapes . . . . .	70
RÉFÉRENCES . . . . .		72

ANNEXES . . . . .	77
-------------------	----

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Récapitulatif des propriétés physiques importantes du phosphore noir à 300 K retrouvées dans la littérature . . . . .	9
Tableau 2.1	Lien entre les flux et le gradient de température . . . . .	23
Tableau 3.1	Ordre de décroissance du signal $3\omega$ à haute fréquence pour les deux méthodes de résolution . . . . .	38
Tableau 5.1	Résultats expérimentaux de l'analyse à $3\omega$ sur le nickel . . . . .	53

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Cellule à effet Peltier typique . . . . .	2
Figure 1.2	Paire de canaux d'un générateur thermoélectrique . . . . .	4
Figure 1.3	Générateur thermoélectrique en régime de transition électrique . . . . .	5
Figure 1.4	Structure cristalline de la mono-couche de phosphorène . . . . .	6
Figure 1.5	Capacité thermique molaire du phosphore noir en fonction de la température	8
Figure 1.6	Conductivité thermique du phosphore noir en fonction de la température	8
Figure 1.7	Conductivité électrique du phosphore noir en fonction de la température	8
Figure 2.1	Origine phénoménologique du coefficient Seebeck . . . . .	25
Figure 3.1	Schéma du montage de la méthode Harman . . . . .	32
Figure 3.2	Montage typique de la méthode Van der Pauw appliquée à la conductivité thermique . . . . .	34
Figure 3.3	Schéma du profil de variation de la température pendant une période d'oscillation de la méthode $3\omega$ . . . . .	36
Figure 3.4	Formes de la différence de potentiel en phase obtenue selon l'expansion en série et par transformée de Fourier . . . . .	39
Figure 3.5	Formes de la différence de potentiel hors phase obtenue selon l'expansion en série et par transformée de Fourier . . . . .	39
Figure 4.1	Schéma du porte-échantillon du montage $3\omega$ . . . . .	44
Figure 4.2	Schéma du porte-échantillon sur la colonne du cryostat . . . . .	44
Figure 4.3	Schéma du montage $3\omega$ . . . . .	45
Figure 4.4	Diagramme-bloc de la routine de mesure $3\omega$ . . . . .	47
Figure 4.5	Interface du VI Labview utilisé pour faire les mesures à $3\omega$ . . . . .	48
Figure 4.6	Schéma du montage Seebeck . . . . .	50
Figure 5.1	Spectre du signal de la méthode $3\omega$ sur un fil de nickel . . . . .	54
Figure 5.2	Propriétés thermiques et électriques expérimentales du nickel entre 50 K et 300 K et comparaison avec la littérature . . . . .	55
Figure 5.3	Spectre du signal en phase de la méthode $3\omega$ appliquée sur le phosphore noir à 300 K . . . . .	56
Figure 5.4	Spectre du signal hors phase de la méthode $3\omega$ appliquée sur le phosphore noir à 300 K . . . . .	56
Figure 5.5	Profil DEKTAK selon la largeur de l'échantillon de phosphore noir . . .	58
Figure 5.6	Courbe I-V du phosphore noir à 294 K . . . . .	59

Figure 5.7	Résistivité électrique de l'échantillon de phosphore noir à différentes températures . . . . .	59
Figure 5.8	Variation de la température et de la différence de potentiel à chaque extrémité de l'échantillon de phosphore noir . . . . .	60
Figure 5.9	Relation entre la différence de potentiel et la différence de température entre les bornes d'un échantillon de phosphore noir . . . . .	61
Figure 5.10	Calculs théoriques des propriétés thermoélectriques et coefficients $ZT$ du phosphore noir pour différents dopages à température pièce . . . . .	62
Figure 5.11	Étude numérique de la variation du coefficient $ZT$ optimisé par dopage en fonction de la température . . . . .	65
Figure A.1	Forme du courant utilisé pour simuler le déphasage de la température . . . . .	77
Figure A.2	Profil de température dans le domaine au début de la décroissance d'un signal triangulaire pour différentes valeurs de pente . . . . .	79
Figure A.3	Profil de température dans le domaine à la fin de la décroissance d'un signal triangulaire pour différentes valeurs de pente . . . . .	79
Figure A.4	Variation de l'intervalle de temps relatif à la période d'oscillation du courant triangulaire entre le moment de maximum du courant triangulaire et du maximum de distribution de température pour différentes fréquences d'opération . . . . .	80
Figure A.5	Forme du courant utilisé pour simuler la puissance critique de décroissance de la température . . . . .	81
Figure A.6	Courant DC à injecter pour marquer une diminution de la température par rapport à la pente du courant triangulaire . . . . .	82

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

### Constantes physiques<sup>1</sup>

$ e $	Charge élémentaire [C]
$\hbar$	Constante de Planck réduite [eV·s]
$k_B$	Constante de Boltzmann [eV/K]
$m_e$	Masse d'un électron [kg]

### Variables

$A$	Aire [m <sup>2</sup> ]
$\mathbf{B}$	Champ magnétique [T]
$\mathbf{E}$	Champ électrique [V/m]
$\mathbf{E}_\mu$	Champ électrochimique [V/m]
$\mathbf{E}_N$	Champ électrique dû à l'effet Nernst [V/m]
$E_g$	Énergie du gap [eV]
$\mathbf{F}$	Force [N]
$\mathcal{K}$	Coefficient Thomson
$\mathcal{L}$	Tenseur thermoélectrique
$I$	Courant [A]
$L$	Longueur [m]
$N$	Coefficient Nernst [V/K·T]
$N_a$	Densité de dopants accepteurs d'électrons [m <sup>-3</sup> ]
$N_d$	Densité de dopants donneurs d'électrons [m <sup>-3</sup> ]
$P$	Puissance [W]
$R$	Résistance électrique [ $\Omega$ ]
$R_H$	Coefficient de Hall [ $\Omega\cdot\text{m}/\text{T}$ ]
$R'$	Dérivée en température de la résistance électrique [ $\Omega/\text{K}$ ]
$S$	Coefficient Seebeck [V/K]
$T$	Température [K]
$U$	Énergie interne [J]
$V$	Potentiel électrique [V]
$ZT$	Figure de mérite thermoélectrique en transport de chaleur par dérive et diffusion

---

1. Valeurs à la fin de la liste

$Z^*T$	Figure de mérite thermoélectrique en transport de chaleur purement diffusif
$c_p$	Capacité thermique volumique à pression constante [J/K·kg]
$f_0(\mathbf{k})$	Statistique des particules non perturbée [ $\text{m}^{-3}$ ]
$f(\mathbf{k})$	Statistique des particules perturbée [ $\text{m}^{-3}$ ]
$g$	Taux de génération extrinsèque à la thermoélectricité [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]
$\mathbf{j}_e$	Densité de flux de charge [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
$\mathbf{j}_q$	Densité de flux de chaleur [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
$\mathbf{j}_u$	Densité de flux d'énergie [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]
$\mathbf{j}_T$	Densité de flux de température [ $\text{K}\cdot\text{m}/\text{s}$ ]
$\mathbf{k}$	Vecteur d'onde [ $\text{m}^{-1}$ ]
$m_e^*$	Masse effective des électrons [kg]
$m_h^*$	Masse effective des trous [kg]
$n$	Densité d'électrons [ $\text{m}^{-3}$ ]
$p$	Densité de trous [ $\text{m}^{-3}$ ]
$\dot{s}$	Taux volumique de génération de chaleur [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]
SNR	Rapport signal sur bruit ( <i>Signal to Noise Ratio</i> )
$S_{RL}$	Tenseur de coefficients Righi-Leduc [ $\text{T}^{-1}$ ]
$u$	Densité d'énergie [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]
$\mathbf{v}$	Vitesse [ $\text{m}/\text{s}$ ]
$v_d$	Vitesse de diffusion [ $\text{m}/\text{s}$ ]
$v_d^T$	Vitesse caractéristique de diffusion de température [ $\text{m}/\text{s}$ ]
$v_s$	Vitesse du son [ $\text{m}/\text{s}$ ]
$q$	Densité de chaleur [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]
$u$	Densité d'énergie interne [ $\text{J}/\text{m}^3$ ]
$\alpha$	Diffusivité thermique [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]
$\alpha_r$	Coefficient de résistance en température [ $\text{K}^{-1}$ ]
$\gamma$	Temps caractéristique de diffusion de chaleur [s]
$\Pi$	Coefficient Peltier [V]
$\varepsilon$	Énergie [eV]
$\varepsilon_F$	Énergie de Fermi [eV]
$\eta$	Efficacité d'un générateur thermoélectrique [%]
$\kappa$	Conductivité thermique [ $\text{W}/\text{K}\cdot\text{m}$ ]
$\kappa_e$	Conductivité thermique électronique [ $\text{W}/\text{K}\cdot\text{m}$ ]
$\kappa_{ph}$	Conductivité thermique des phonons [ $\text{W}/\text{K}\cdot\text{m}$ ]
$\lambda_p$	Libre parcours moyen des phonons [m]

$\rho$	Densité massique [K/cm <sup>3</sup> ]
$\rho_e$	Conductivité électrique [S/m]
$\rho'_e$	Dérivée en température de la conductivité électrique [S/m·K]
$\sigma$	Conductivité électrique [S/m]
$\mu$	Potentiel chimique (Contextuel) [eV]
$\mu$	Mobilité électronique (Contextuel) [cm <sup>2</sup> /V·s]
$\mu_n$	Mobilité électronique des électrons [cm <sup>2</sup> /V·s]
$\mu_p$	Mobilité électronique des trous [cm <sup>2</sup> /V·s]
$\bar{\mu}$	Potentiel électrochimique [eV]
$\tau$	Temps de relaxation [s]
$\omega$	Fréquence angulaire [rad/s]
$\omega_0$	Fréquence angulaire d'excitation [rad/s]
$\nabla T_E$	Gradient de température dû à l'effet Ettingshausen [K/m]
$\nabla T_{RL}$	Gradient de température dû à l'effet Righi-Leduc [K/m]

### Opérateurs et constantes mathématiques

$\mathbf{x}$	Vecteur de $x$
$\bar{\bar{x}}$	Tenseur d'ordre 2 de $x$ (matrice 3x3)
$\circ$	Produit dyadique
$\otimes$	Produit de convolution
$\dot{x}$	Dérivé temporelle de $x$
$\bar{x}$	Moyenne de $x$
$\mathcal{F}$	Opérateur transformée de Fourier
$\bar{\bar{I}}$	Tenseur identité
$\Delta$	Différence
$\delta_{mn}$	Delta de Kronecker
$\nabla_{\mathbf{k}}$	Gradient dans l'espace réciproque
$\nabla_{\mathbf{r}}$	Gradient dans l'espace réel

Constante	Valeur	Unités
$ e $	1.602e-19	C
$\hbar$	6.58e-16	eV·s
$k_B$	8.617e-5	eV/K
$m_e$	9.109e-31	kg



## LISTE DES ANNEXES

Annexe A	DÉTAILS DU DÉPHASAGE DU SIGNAL . . . . .	77
Annexe B	SUPPLÉMENTS SUR LA MÉTHODE $3\omega$ . . . . .	83
Annexe C	EFFETS MAGNÉTO-THERMOÉLECTRIQUES . . . . .	87
Annexe D	COMPORTEMENT SPECTRAL DU SIGNAL HORS PHASE DE LA MÉTHODE $3\omega$ . . . . .	91

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Utilisation de l'énergie et pertes associées

L'utilisation de l'énergie est un sujet délicat pour beaucoup de sociétés industrialisées puisqu'elle met en jeu les intérêts environnementaux et économiques de la population. Selon les données récoltées par l'Université de Sherbrooke [1], bien que la consommation d'électricité *per capita* se soit stabilisée au Québec depuis le début des années 1990, la croissance de la population ainsi que le transfert technologique de l'utilisation de pétrole vers l'utilisation de ressources renouvelables nécessitera à l'avenir de plus grandes réserves électriques. Avec l'arrivée imminente des voitures électriques dans le marché canadien, on peut s'attendre à ce que les demandes sur les réseaux électriques se remettent à croître et qu'il faille investir dans la production d'énergie ou bien que l'on réduise davantage la consommation domestique et industrielle. Considérant que 80% de l'électricité utilisée au Canada sert à chauffer soit l'air soit l'eau [2], il semble tout à fait raisonnable que l'on essaie de réutiliser une certaine partie de la chaleur qui s'échappe des endroits chauds pour amortir les pertes énergétiques, ce que les matériaux thermoélectriques permettraient de faire. Puisqu'ils permettent entre autres de convertir un gradient de température en potentiel électrique, leur insertion dans des secteurs comme l'automobile à autonomie entièrement électrique ou le chauffage domestique permettraient d'améliorer leur efficacité éco-énergétique.

### 1.2 État actuel de l'utilisation des thermoélectriques

Les dispositifs thermoélectriques sont actuellement beaucoup utilisés en réfrigération sous la forme de cellules à effet Peltier semblables à celle présentée à la figure 1.1. On les retrouve notamment dans nombre de réfrigérateurs à vin puisqu'ils opèrent sur de petits volumes et sont parfaitement silencieux, alors que les réfrigérateurs conventionnels utilisent habituellement des compresseurs plus bruyants. Certains lasers à diode exploitent également les capacités des cellules à effet Peltier puisqu'elles ont l'avantage de répondre rapidement à une impulsion externe et de permettre un bon contrôle de température. Pour cette raison, elles sont aussi populaires parmi les expériences scientifiques ou les processus industriels dont la stabilité de la température est primordiale.

Le combat que vit l'industrie et la recherche qui se fonde sur les thermoélectriques ne se situe pas dans la quête de nouveaux secteurs d'application, mais dans la découverte de matériaux plus performants et aussi abordables que le tellure de bismuth, qui est actuellement utilisé

dans beaucoup de cellules commerciales. La performance d'un matériau thermoélectrique est généralement qualifiée par une figure de mérite, le coefficient  $ZT$ , qui met en relation les trois propriétés thermoélectriques fondamentales : la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. Pour un composé comme le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , sa valeur peut varier entre 0.2 et 1.5 selon la température et le dopage [3], alors que la demande actuelle requiert un coefficient qui s'approche de 2. Certains chercheurs dans le domaine de la thermoélectricité croient qu'un coefficient  $ZT$  rejoignant une valeur rapprochée de 3 sera plausiblement atteignable dans le futur [4].

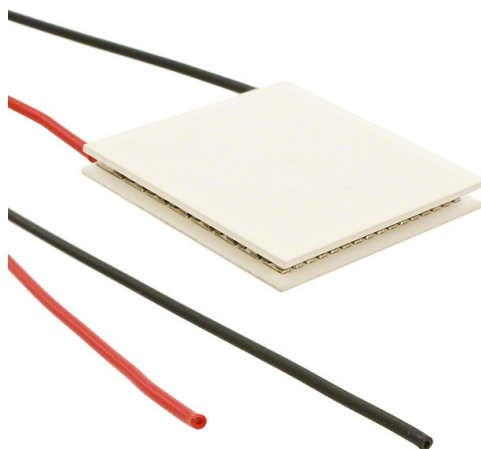


Figure 1.1 – Cellule à effet Peltier typique. Image titée de [5].

Bien qu'une portion de l'avenir énergétique vive dans la thermoélectricité, il est d'avis dans la communauté scientifique que l'efficacité de conversion thermoélectrique ne sera jamais aussi performante que les moteurs à vapeur ou à combustion que l'on connaît aujourd'hui [6]. La théorie ne prédit pas une limite au coefficient  $ZT$ , mais les valeurs requises pour atteindre les performances des autres générateurs utilisés aujourd'hui sont beaucoup plus élevées que celles que l'on croit pour atteindre un jour. À titre comparatif, pour qu'un générateur thermoélectrique performe aussi bien qu'une centrale au charbon, son coefficient  $ZT$  devrait être d'au moins 20, ce qui est au-delà de toute attente. L'objectif des dispositifs thermoélectriques n'est cependant pas d'agir en tant que générateur primaire d'énergie comme ce genre de centrale, mais plutôt de récupérer une fraction de l'énergie qui est perdue sous forme de chaleur : ils visent à améliorer l'efficacité énergétique des processus générateurs de chaleur.

Du point de vue de la physique du solide, obtenir des valeurs suffisamment hautes du coefficient  $ZT$  pour rendre significativement intéressants les générateurs thermoélectriques à l'industrie de l'énergie ne semble pas réalisable à long terme. En effet, chaque incrément à

la figure de mérite thermoélectrique demande d'importants efforts technologiques qui sont rarement à la hauteur des bénéfices. On peut toutefois contourner indirectement cette difficulté en faisant un travail d'ingénierie qui optimise les performances de génération ou de réfrigération des dispositifs thermoélectriques. Le principe de fonctionnement généralement observé consiste en une alternance de matériaux semi-conducteurs dopés  $n$  et dopés  $p$  placés électriquement en série. Une limite actuelle repose sur les dimensions que chacun de ces semi-conducteurs peuvent prendre : la structure cristalline et les forces inter-atomiques ne permettent pas à tous les matériaux d'être réduits vers des dimensions atomiques et ceux qui le peuvent ne sont pas toujours de bons candidats thermoélectriques, par exemple le graphène et sa phénoménale conductivité thermique [7]. Le récent renouveau de l'intérêt scientifique au phosphore noir, un matériau à structure bi-dimensionnelle similaire au graphène qui a été synthétisé pour la première fois il y a un peu plus de cent ans, semble tout désigné pour décupler les capacités thermoélectriques des cellules qui sont aujourd'hui manufacturées [8]. Avec la découverte de nouvelles méthodes d'exfoliation pour produire des échantillons avec une faible quantité de couches [9, 10] et les recherches réalisées pour comprendre les effets observés sur ces exfoliations [11], encore beaucoup de travail sera nécessaire pour évaluer jusqu'où s'étend le pouvoir thermoélectrique du phosphore noir.

### 1.3 Principe de fonctionnement des générateurs thermoélectriques

Les générateurs thermoélectriques reposent fondamentalement sur la différence des propriétés de transport entre un semi-conducteur qui est dopé  $n$  - par un agent qui donne des électrons au système - et un autre dopé  $p$  - qui retire des électrons au système. Le dispositif est composé d'une importante quantité de canaux dopés  $n$  et dopés  $p$  qui sont électriquement reliés en série. On expose une face à une température élevée et l'autre à une température plus basse. Lorsqu'une charge est mise en contact avec le dispositif, la différence de température pousse préférentiellement les porteurs de charge dans le système et on est capable d'en extraire de l'énergie sous forme électrique.

Les figures 1.2 et 1.3 accompagnent cette introduction aux générateurs thermoélectriques. Lorsqu'un gradient de température est appliqué à un canal dopé  $n$ , les électrons chauds diffusent plus rapidement que les électrons froids, ce qui amène une différence de concentration entre les deux extrémités du canal. Par le principe de symétrie entre l'électron et le trou, ce sont ces derniers qui s'accumulent du côté froid du canal dopé  $p$ .

Lorsque le générateur n'est pas relié à une charge (figure 1.3.a), ces accumulations de charges négatives et positives se traduisent par l'émergence d'une différence de potentiel électrochimique sans transport de charge, à la manière d'un accumulateur en régime permanent : la

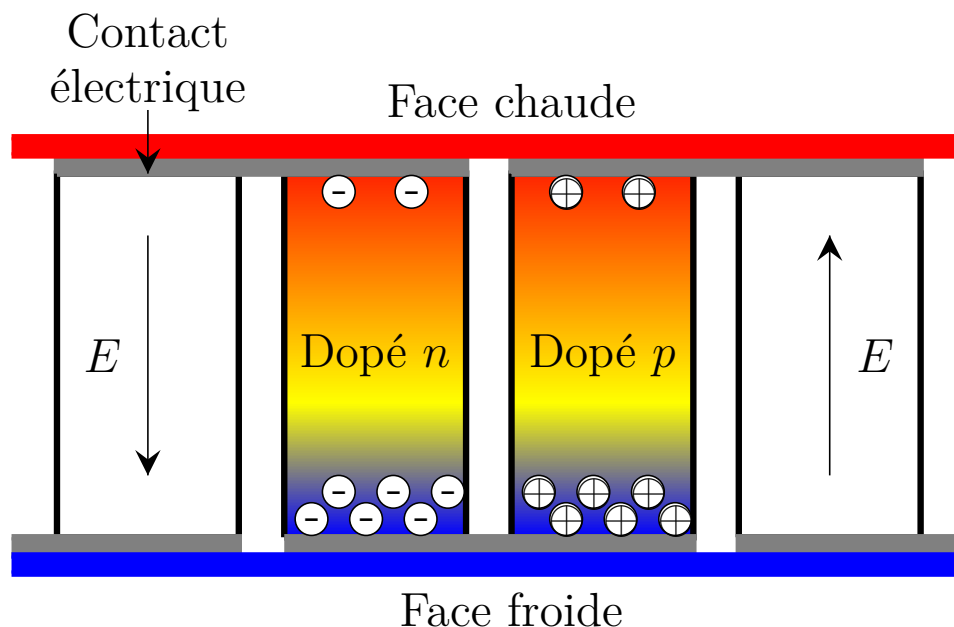


Figure 1.2 – Paire de canaux d'un générateur thermoélectrique. L'accumulation de charges à l'extrémité froide de chaque canaux génère une différence de potentiel qui peut être balancée par un transport électronique lorsque le dispositif est relié à une charge.

force de diffusion électrochimique est contre-balancée par la force de diffusion par gradient de température. Au moment où le générateur est mis en contact (figure 1.3.b) avec une charge extérieure, la différence de potentiel électrochimique du premier au dernier canal au-travers du dispositif doit être la même que celle au-travers de la résistance puisqu'aucune charge électronique ne circule à ce moment. Les deux extrémités de la résistance sont à ce moment au même potentiel chimique, la différence de potentiel électrochimique ne peut donc être causée que par un champ électrique. Ce champ attire alors des charges sous la forme d'un courant électrique qui alimente le dispositif : on est capable d'en extraire efficacement de l'énergie (figure 1.3.c).

Les paramètres qui qualifient de bon ou de mauvais un matériau thermoélectrique peuvent être phénoménologiquement compris en inspectant les critères qui permettent de retirer la quantité optimale de puissance à différence de température égale. D'abord, comme il vient tout juste d'être discuté, on veut que la différence de potentiel électrochimique entre les extrémités du dispositif soit maximale pour que le champ électrique qui circule dans la résistance de charge soit important. Ce besoin s'associe à la nécessité d'avoir un coefficient Seebeck élevé - une propriété thermoélectrique qui est définie comme le rapport entre la différence de potentiel et la différence de température qui engendre ce gradient de potentiel. Pour faciliter

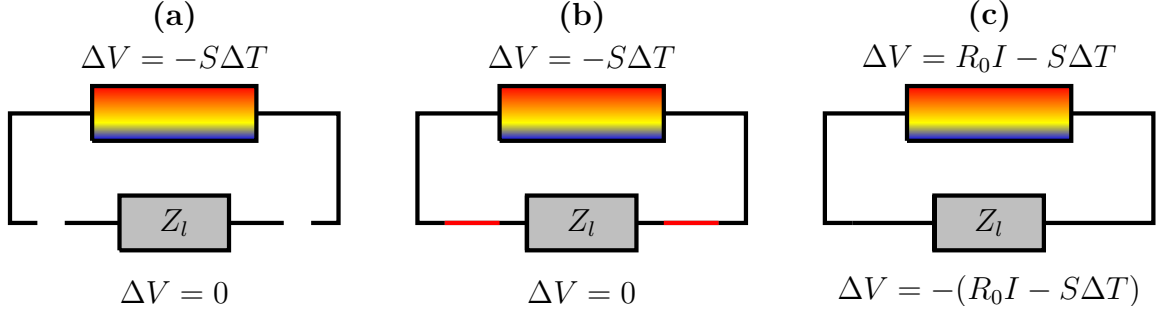


Figure 1.3 – Générateur thermoélectrique en régime de transition électrique. **(a)** Le gradient de température est appliqué au dispositif thermoélectrique, mais le circuit ouvert empêche l'apparition d'un flux de charge au-travers de l'impédance de charge  $Z_l$ . **(b)** À l'instant où les deux dispositifs sont mis en contact, la différence de potentiel aux bornes de l'impédance de charge est nulle alors que l'effet Seebeck en génère une non nulle entre les extrémités du dispositif thermoélectrique, ce qui génère un champ électrique au-travers de la charge. **(c)** Ce champ entraîne le déplacement de charge dans le circuit, qui par continuité de transport se traduit par un courant électrique dans le système.

le transport d'électrons dans l'impédance de charge, on recherche aussi à ce que le dispositif ait une bonne conductivité électrique pour que l'effet d'entonnoir qu'il présentera sur les charges soit limité. Pour terminer, on souhaitera également que la différence de température entre les deux faces du dispositif soit exploitable le plus longtemps possible pour extraire une grande quantité d'énergie, il faut donc que le matériau soit un mauvais conducteur thermique. En effet, un générateur thermoélectrique transmettant trop bien la chaleur mettrait rapidement en équilibre thermique les systèmes chauds et froids et aucune énergie ne pourrait être bien longtemps extraite du gradient de température. Cet ensemble de caractéristiques est généralement exprimé selon une figure de mérite, le coefficient  $ZT$ , qui qualifie les capacités thermoélectriques des matériaux. La définition usuelle  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$  permet de qualifier les performances thermoélectriques des matériaux, où  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $S$  le coefficient Seebeck,  $T$  la température et  $\kappa$  la conductivité thermique.

#### 1.4 Phosphore noir

Tel que mentionné précédemment, le système de mesure qui est développé dans ce mémoire est conçu spécifiquement pour être capable de caractériser des échantillons de phosphore noir ; il est donc primordial d'aborder ce en quoi consiste ce matériau afin d'en comprendre l'intérêt.

Le phosphore noir est un allotrope du phosphore que l'on peut croître en laboratoire en

appliquant une pression hydrostatique de 13 000 kg/cm<sup>3</sup> sur du phosphore blanc (un autre allotrope du phosphore) et en chauffant le système à 200 °C, tel que décrit par Bridgman [12]. La transition de phosphore blanc à noir se fait rapidement après quelques minutes dans ces conditions avec une diminution marquée du volume. Cette méthode produit un lingot duquel peut être extrait des échantillons de phosphore noir multi-couches, qui sont essentiellement des empilements de feuilles de phosphorène.

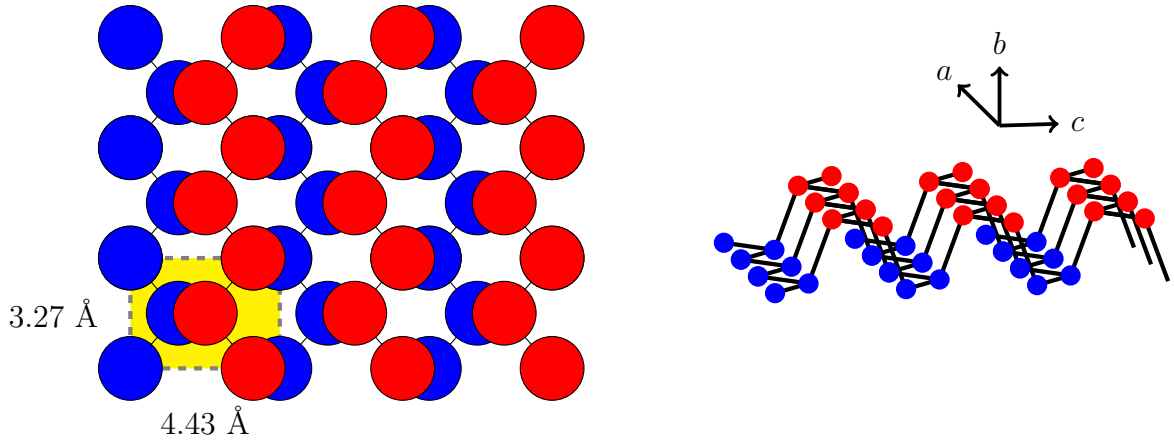


Figure 1.4 – Structure cristalline de la mono-couche de phosphorène. Valeurs des constantes de maille tirées de [13].

Pour bien distinguer les différentes formes macroscopiques du phosphore noir, certains termes doivent être définis. La mono-couche, ou le 2D-phosphane, désigne une seule couche de phosphore noir, dont la structure cristalline est présentée à la figure 1.4. Le phosphore noir multi-couches, aussi appelé phosphorène, est un empilement plus ou moins important de mono-couches dont les axes d'anisotropie sont tous alignés. Les multi-couches sont généralement retrouvés sous une forme de très mince prisme rectangulaire. Le phosphore noir massif (*bulk*) est un amas de multi-couches dont les axes cristallographiques *a* et *c* sont disposés aléatoirement les uns par rapport aux autres, ce qui atténue le caractère anisotrope selon ce plan.

La structure de ces multi-couches qui forment la masse présente de remarquables propriétés anisotropes. En effet, la configuration particulière de chacun des atomes dans une maille entraîne deux axes principaux d'arrangement atomique : l'axe escalier (axe *c* de la figure 1.4) et l'axe zig-zag (axe *a*). La grande différence cristallographique entre ces deux axes engendre une anisotropie très importante des propriétés thermoélectriques du phosphore noir, ce qui le rend particulièrement intéressant. L'empilement pour former des ensembles multi-couches se fait plutôt selon l'axe *b*. Par-dessus cette particularité, une des caractéristiques les plus

importantes concerne la relation entre les différentes constantes thermoélectriques de ce matériau hors du commun. En effet, la combinaison de son pouvoir thermoélectrique ( $335 \mu\text{V/K}$  [14]), sa grande conductivité électrique ( $\sim 100 \text{ S/m}$  [15]) et sa faible conductivité thermique ( $\sim 10 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$  [16]) lui procure un coefficient  $ZT$  à température pièce de  $3.367 \times 10^{-4}$ . Celui-ci peut être grandement augmenté pour un ensemble multi-couches avec un dopage  $n$  approprié pour atteindre jusqu'à une valeur théorique de 0.22 en régime dégénéré selon la direction  $a$ , alors que pour un ensemble mono-couche, un coefficient similaire est obtenu selon l'axe  $c$  avec un différent dopage [17]. À titre comparatif, le cristal de SnSe, un des meilleurs matériaux thermoélectriques connu à ce jour, peut atteindre un coefficient  $ZT$  de 2.6 [18]. Bien qu'il y ait un peu plus d'un ordre de grandeur entre ces deux coefficients, le phosphore noir a l'avantage de se présenter sous une forme beaucoup plus compacte que l'autre cristal ; on peut alors exploiter bien plus efficacement ses propriétés thermoélectriques d'un point de vue technologique.

Beaucoup de résultats publiés concernant le phosphore noir viennent d'analyses numériques, alors que les résultats expérimentaux sur des échantillons réels sont encore peu abondants dans la littérature. Une meilleure connaissance de la réponse réelle du phosphore noir aux différentes conditions expérimentales permettrait de vérifier si les modèles théoriques utilisés jusqu'à aujourd'hui sont valides. De plus, l'importante anisotropie du phosphore noir le rend très intéressant pour étudier les phénomènes magnéto-thermoélectriques des semi-conducteurs.

Plusieurs conférences et articles de magazines scientifiques qualifient le phosphore noir de "nouveau graphène" [20, 21, 22], entre autres parce que l'on voit aujourd'hui dans la culture scientifique le même engouement qui a été observée dans le début des années 2000. Bien que les deux matériaux se présentent sous la forme de mono-couches et qu'ils sont tous les deux semi-conducteurs, il me semble un peu exagéré de comparer côte à côte le phosphore noir et le graphène pour plusieurs raisons. D'abord, le graphène a gap presque nul alors que le gap théorique du phosphore noir est beaucoup plus important : 1.51 eV pour une mono-couche, 0.31 eV pour le matériau massif [23]. La mono-couche de carbone est aussi beaucoup plus remarquable d'un point de vue de conductivité thermique ( $5000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$  [24]) que la mono-couche de phosphore noir ( $10$  à  $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ). C'est toutefois cet ensemble de différence entre leurs propriétés physiques qui confère un tel intérêt scientifique à ce matériau redécouvert.

Un graphique de la capacité thermique molaire du phosphore noir est présenté à la figure 1.5. Il est à remarquer que la fin de la croissance de la chaleur spécifique avec la température se situe autour de la température pièce, ce qui suggère une température de Debye cohérente avec la valeur de 278.66 K rapportée dans la littérature [25]. La figure 1.6 affiche la courbe



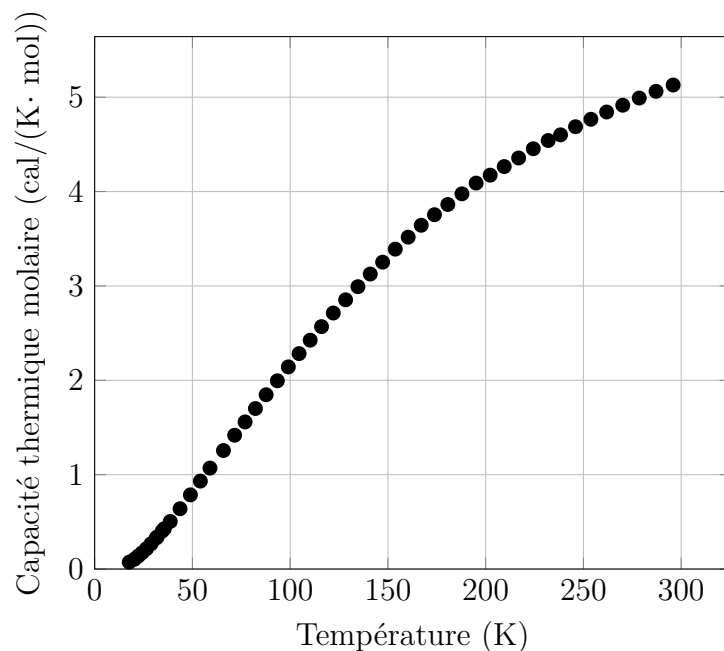


Figure 1.5 – Capacité thermique molaire du phosphore noir en fonction de la température. Graphique tiré des valeurs tabulées de [19]

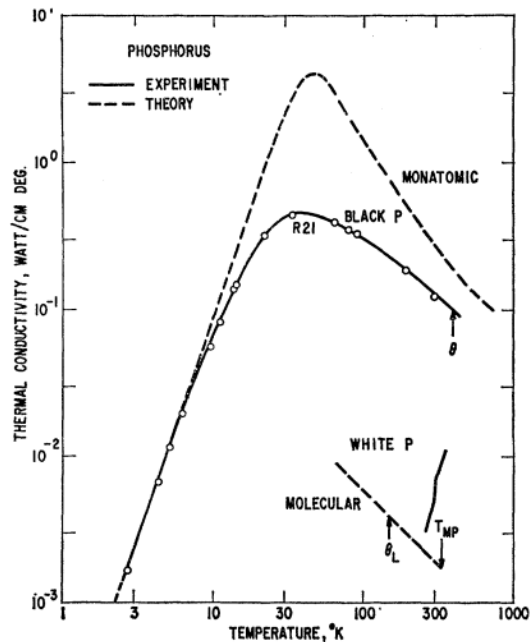


Figure 1.6 – Conductivité thermique du phosphore noir en fonction de la température. Graphique tiré de [16].

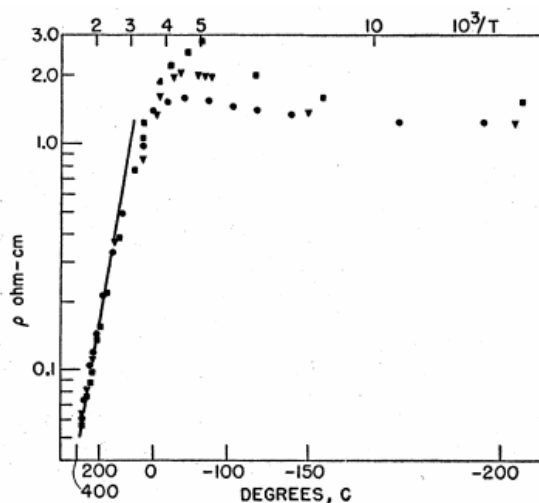


Figure 1.7 – Conductivité électrique de trois échantillons de phosphore noir en fonction de la température. Graphique tiré de [15].

Tableau 1.1 – Récapitulatif des propriétés physiques importantes du phosphore noir à 300 K retrouvées dans la littérature.

Propriété	Valeur	Unité	Source
<b>Thermoélectrique</b>			
Conductivité thermique	10	W/(K·m)	[16]
Conductivité électrique	67	S/m	[15]
Coefficient Seebeck	335	$\mu\text{V/K}$	[14]
Coefficient $ZT$	$3.367 \times 10^{-4}$	-	-
Chaleur spécifique molaire	21.46	J/(K·mol)	[19]
Densité massique	2.69	g/cm <sup>3</sup>	[15]
Capacité calorifique	1.86	J/(K·cm <sup>3</sup> )	-
Diffusivité thermique	5.376	mm <sup>2</sup> /s	-
Température de Debye	278.66	K	[25]
<b>Structure de bande</b>			
Bande interdite	0.31	eV	[23]
Masse effective moyenne des e <sup>-</sup>	0.22 $m_e$	kg	[26]
Masse effective moyenne des h <sup>+</sup>	0.24 $m_e$	kg	[26]
Mobilité des électrons	220	cm <sup>2</sup> /V·s	[26]
Mobilité des trous	350	cm <sup>2</sup> /V·s	[26]

de la conductivité thermique du phosphore noir à différentes températures et celle d'une chaîne linéaire (*monatomic*) de phosphore ayant les mêmes constantes de rappel. La figure 1.7 présente quant à elle la conductivité électrique du phosphore noir entre 70 K et 675 K, où la transition entre le régime extrinsèque et le régime intrinsèque de conduction est clairement observé.

## 1.5 Objectifs

Les objectifs de ce projet de maîtrise sont les suivants :

- développer le formalisme de l'équation de transport thermoélectrique ;
- développer un montage expérimental afin de mesurer la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck de matériaux thermoélectriques ;
- établir un protocole expérimental pour effectuer ces mesures efficacement, avec ses recommandations et ses mises en garde ;
- utiliser ce système de mesure pour caractériser le phosphore noir ;
- estimer numériquement les propriétés du coefficient  $ZT$  du phosphore noir dopé.

## 1.6 Organisation du mémoire

Ce mémoire est présenté en six chapitres. Suivant cette première introductive, la deuxième étale et développe les constantes et équations primordiales à la compréhension du phénomène thermoélectrique. Au troisième chapitre, différentes méthodes de mesure de conductivité thermique sont proposées. Le quatrième chapitre détaille la stratégie visée pour mesurer les constantes thermoélectriques du phosphore noir. La cinquième partie relate la validation sur un fil de nickel du montage de la méthode  $3\omega$  faite et présente les résultats obtenus sur un échantillon de phosphore noir. Elle comprend aussi une étude des différentes propriétés thermoélectriques et du coefficient  $ZT$  lorsqu'un dopage ionique est appliqué en régime non dégénéré. Une étude du coefficient  $ZT$  maximal pouvant être obtenu en régime non dégénéré entre 300 K et 460 K y est aussi présentée. La dernière partie conclue ce mémoire en faisant la synthèse des travaux qui ont été réalisés, en détaillant les améliorations qui permettraient d'enrichir la qualité des montages et en proposant des utilisations futures au système de mesure.

## CHAPITRE 2 THÉORIE

Dans ce chapitre, les propriétés importantes des thermoélectriques nécessaires à la compréhension du problème sont détaillées. En premier, les équations à la base des constantes thermoélectriques sont développées et définies plus loin dans le cas des métaux et semi-conducteurs, respectivement. Ce chapitre fait ensuite la dérivation de l'équation de transport thermoélectrique, qui couple rigoureusement le transport de charge avec le transport de chaleur, se termine par une courte discussion de l'effet du dopage sur les propriétés de transport.

### 2.1 Constantes thermoélectriques

L'équation de Boltzmann est le fondement de tous les phénomènes de transport observés d'un point de vue macroscopique. Elle relie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules. Linéarisée, cette équation est formulée [27]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_s, \quad (2.1)$$

où  $f = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  est la fonction de distribution dans l'état perturbé,  $\mathbf{v} = \mathbf{v}(\mathbf{k})$  est la vitesse de la particule d'état  $\mathbf{k}$  et  $\mathbf{F} = \mathbf{F}(\mathbf{r}, t)$  est le champ de forces appliqué au système. Les opérateurs  $\nabla_{\mathbf{r}}$  et  $\nabla_{\mathbf{k}}$  réfèrent aux gradients dans les espaces  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{k}$ , respectivement. Le premier terme désigne le taux de variation de la fonction de distribution ; le second, la diffusion ; le troisième, la dérive. Le dernier terme représente la diffusion interne entre les états d'énergie dues aux collisions, dont l'expression générale pour un système d'électrons en  $d$  dimensions est

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_s = \left( \frac{L}{2\pi} \right)^d \int d^3k' \{ f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})] w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] w_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \}, \quad (2.2)$$

où  $w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$  est le taux de transition entre les états calculable à partir de la règle d'or de Fermi. Chaque facteur devant ces taux de transition les pondère par la quantité d'électrons dans l'état initial et par l'absence d'électron dans l'état final, puisque le principe d'exclusion de Pauli ne permet pas que deux particules se retrouvent dans le même état au même endroit.

Pour simplifier l'équation de Boltzmann linéarisée, qui peut être très laborieuse à évaluer, on approxime généralement ce terme de diffusion dans l'approximation du temps de relaxation,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_s \approx -\frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})}{\tau(\mathbf{r}, \mathbf{k})}, \quad (2.3)$$

c'est-à-dire que l'on suppose que le système tend à retourner vers sa distribution statistique non perturbée, celle de Fermi-Dirac, selon un temps caractéristique à l'état. La distribution locale de Fermi-Dirac en énergie  $\varepsilon$  d'un système à potentiel chimique  $\mu$  élevé à température  $T$  s'exprime :

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \left[ \exp \left( \frac{\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r})}{k_B T(\mathbf{r})} \right) + 1 \right]^{-1}. \quad (2.4)$$

En régime permanent, on peut résoudre cette équation au premier ordre pour une faible perturbation de la statistique initiale, c'est à dire en posant que  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \approx f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \delta f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ . La solution s'exprime par :

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \nabla_{\mathbf{r}} f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \\ &= f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) - \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left[ \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \frac{d\mu}{d\mathbf{r}} \right] - \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \\ &= f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left[ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left( \nabla \mu + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla T \right) - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}} \right], \end{aligned} \quad (2.5)$$

dans laquelle on désigne l'opérateur de gradient spatial  $\nabla_{\mathbf{r}}$  par  $\nabla$  pour alléger la représentation. De cette expression et de la définition d'une densité de flux, on peut calculer deux types de flux, à savoir la densité de flux de charge et la densité de flux de chaleur. En sachant que  $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathbf{k}}$ , on exprime d'abord l'équation de la densité de flux électronique :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= -|e| \int d^3k (f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \delta f(\mathbf{k})) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \\ &= \left[ -|e| \int d^3k \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] \nabla T + \left[ |e| \int d^3k \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{d f_0}{d \varepsilon} \mathbf{F}(\mathbf{k}) \right], \end{aligned} \quad (2.6)$$

où l'intégrale sur  $f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$  s'annule par symétrie. L'opération  $(\cdot \circ \cdot)$  réfère au produit dyadique. Les composantes du tenseur  $\overline{\mathbf{w}}$  produit par l'opération de produit dyadique  $(\mathbf{u} \circ \mathbf{v})$  est définie :

$$\overline{\overline{w}} = (\mathbf{u} \circ \mathbf{v}) = \sum_{i,j} u_i v_j \mathbf{e}_i^\dagger \mathbf{e}_j \Rightarrow w_{ij} = u_i v_j, \quad (2.7)$$

où  $\mathbf{e}_i$  réfère au vecteur de base de la direction  $i$ . Cette formulation permet une forme compacte à la notation tensorielle.

En thermoélectricité traditionnelle, on admet généralement que la seule force agissant sur le système provient d'un gradient de potentiel électrique, c'est-à-dire que  $\mathbf{F} = |e|\nabla V$ . Notons que le modèle linéarisé et la solution déterminée au premier ordre n'admettent pas qu'une force magnétique puisse affecter le système. Pour calculer l'effet de la force de Lorentz produite par le champ magnétique, la correction au deuxième ordre doit être calculée [28]. Puisque la force est indépendante du vecteur d'onde dans ce cas, la densité de flux de charge  $\mathbf{j}_e$  s'exprime :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_e &= - \left[ |e| \int d^3k \, \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] \nabla T \\ &\quad - \left[ |e| \int d^3k \, \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] \nabla \bar{\mu} \\ &\equiv -\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{12} (\nabla T/T) + -\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{11} (\nabla \bar{\mu}/q). \end{aligned} \quad (2.8)$$

Les tenseurs  $\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{ij}$  sont des matrices  $3 \times 3$  dont les indices représentent les composantes de la matrice de transition de l'équation (2.10). On peut faire le même raisonnement avec la densité de flux de chaleur  $\mathbf{j}_q$  :

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_q &= \int d^3k \, f(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r}))^2 \\ &= \left[ \int d^3k \, \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \frac{\varepsilon - \mu}{T} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] \nabla T \\ &\quad + \left[ |e| \int d^3k \, \tau(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) (\varepsilon(\mathbf{k}) - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right] \nabla \bar{\mu}/q \\ &\equiv -\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{22}^e (\nabla T/T) + -\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{21} (\nabla \bar{\mu}/q), \end{aligned} \quad (2.9)$$

qui permet d'écrire l'équation matricielle du transport thermoélectrique (ETT)

$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}_e \\ \mathbf{j}_q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \overline{\overline{\mathcal{L}}}_{11} & \overline{\overline{\mathcal{L}}}_{12} \\ \overline{\overline{\mathcal{L}}}_{21} & \overline{\overline{\mathcal{L}}}_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla \bar{\mu}/q \\ -\nabla T/T \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

qui régit tous les phénomènes thermoélectriques du premier ordre. Cette matrice, alternativement appelée le tenseur thermoélectrique et dénotée  $\overline{\overline{\mathcal{L}}}$ , comprend entre autres le terme  $\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{22}$  qui englobe par la contribution des électrons  $\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{22}^e$  et la contribution des phonons  $\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{22}^{ph}$ .

Plusieurs hypothèses ont été posées pour simplifier le problème et il semble important de les spécifier. D'abord, l'ETT sous cette forme omet l'effet du champ magnétique sur les densités de flux, alors qu'il devrait y en avoir un, sans quoi les mesures par effet Hall ne pourraient pas être réalisées. Ensuite, elle suppose une symétrie parfaite entre les électrons de différents spins, donc que ceux-ci sont sujets aux mêmes contraintes physiques et qu'ils sont également affectés par des perturbations du système. Par un traitement similaire à celui présenté précédemment, il serait aisé d'inclure des effets de transport dépendant du spin, mais compte tenu que le phosphore noir est diamagnétique [26], ce traitement n'est pas nécessaire. Finalement, l'ETT n'est valide que pour des petites perturbations dans les fonctions de distribution, c'est-à-dire que les gradients de potentiel électrochimique et de température doivent rester de petites variations pour que la linéarisation soit justifiée.

Les prochaines sous-sections expriment les quatre propriétés thermoélectriques en fonction des différents composants  $\overline{\overline{\mathcal{L}}}_{ij}$ , qui sont tous exprimés sous la forme du rapport entre deux vecteurs. Pour exprimer les rapports de cette section sous une forme compacte mais rigoureuse dans le contexte de tenseurs, on admettra que l'opération derrière la division d'un vecteur avec un autre est

$$\mathbf{x} = \overline{\overline{A}}\mathbf{y} \Rightarrow \overline{\overline{A}} = (\mathbf{x} \circ \mathbf{y}) (\mathbf{y} \circ \mathbf{y})^{-1} \equiv \frac{\mathbf{x}}{\mathbf{y}}, \quad (2.11)$$

ce qui permet d'extraire explicitement la contribution de composants hors-diagonaux à l'intérieur les tenseurs.

### 2.1.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique telle que définie par la loi d'Ohm s'exprime par

$$\overline{\overline{\sigma}} = - \left. \frac{\mathbf{j}_e}{\nabla V} \right|_{\nabla T=0} \quad (2.12)$$

Le terme  $\nabla V$  réfère au gradient de potentiel électrique dans les termes couramment employés dans le domaine de l'électrique, alors que d'un point de vue physique il englobe également le potentiel chimique. On admettra alors plus rigoureusement que  $\nabla V = \nabla \bar{\mu}/q$ . En comparant (2.12) avec l'équation de l'ETT (2.10), on isole alors le tenseur de conductivité électrique, qui est donné par

$$\bar{\bar{\sigma}} \equiv \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11}. \quad (2.13)$$

### 2.1.2 Coefficient Seebeck

Le coefficient Seebeck est défini

$$\bar{S} = \left. \frac{\nabla \bar{\mu}/q}{\nabla T} \right|_{\mathbf{j}_e=0} = -\frac{(\bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11})^{-1} \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{12}}{T} \quad (2.14)$$

et se traduit comme étant le rapport entre le gradient de potentiel électrochimique développé entre deux bornes à différentes températures lorsque aucun courant électrique ne circule entre elles.

### 2.1.3 Coefficient Peltier

Le coefficient Peltier est défini par

$$\bar{\bar{\Pi}} = - \left. \frac{\mathbf{j}_q}{\mathbf{j}_e} \right|_{\nabla T=0} = -\bar{\bar{\mathcal{L}}}_{21} \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11}^{-1} \quad (2.15)$$

et réfère au même rapport que le coefficient Seebeck, mais dans le cas où il n'y a pas de courant de chaleur entre les bornes. De plus, le coefficient Peltier est relié au coefficient Seebeck par la relation de Kelvin pour les processus thermodynamiques irréversibles  $\bar{\bar{\Pi}} = \bar{S}T$  [29]. Cette relation n'est cependant pas conservée lorsqu'un champ magnétique est appliqué ; davantage de détails se retrouvent en annexe C.

### 2.1.4 Conductivité thermique

On définit généralement la conductivité thermique des matériaux comme étant le rapport entre la densité de flux de chaleur et le gradient de température selon la loi de Fourier, c'est-à-dire

$$\mathbf{j}_q = -\bar{\kappa} \nabla T, \quad (2.16)$$

or cette formulation dans un contexte de transport thermoélectrique peut être interprété de deux manières différentes, puisqu'un courant de charge transporte lui aussi une quantité de chaleur et devrait donc participer à cette conduction thermique. On définira alors deux



termes,  $\bar{\kappa}$  qui est le rapport lorsque le flux de charge est immobile et  $\bar{\kappa}^*$  lorsqu'aucune force est appliquée sur le système, c'est-à-dire que

$$\bar{\kappa} = - \left. \frac{\mathbf{j}_q}{\nabla T} \right|_{\mathbf{j}_e=0} \quad \bar{\kappa}^* = - \left. \frac{\mathbf{j}_q}{\nabla T} \right|_{\nabla \bar{\mu}=0} .$$

À partir de l'ETT (2.10), on détermine que

$$\begin{cases} \bar{\kappa} = \frac{\bar{\mathcal{L}}_{21} (\bar{\mathcal{L}}_{11})^{-1} \bar{\mathcal{L}}_{12} - \bar{\mathcal{L}}_{22}}{T} \equiv \bar{\kappa}_{diff} - \bar{\kappa}_{drift} \\ \bar{\kappa}^* = - \frac{\bar{\mathcal{L}}_{22}}{T} \equiv \bar{\kappa}_{diff} \end{cases} \quad (2.17)$$

Ces deux représentations de la conductivité thermique dépendent grandement des conditions expérimentales. Si le système présentant un gradient de température est situé dans un environnement d'où aucune charge ne peut être versée ou puisée - par exemple une barre métallique suspendue sur deux supports isolants à différentes températures - la diffusion de chaleur se fera plutôt sur  $\bar{\kappa}$ , puisqu'aucune charge ne peut circuler dans le système sans enfreindre l'équation de continuité. Par contre, si le système peut transférer des charges avec son environnement - la barre métallique supportée par deux supports conducteurs - alors le flux de charges contribuera également à transporter la chaleur et la conductivité thermique effective se fera sur  $\bar{\kappa}^*$ .

Plus spécifiquement,  $\bar{\kappa}^*$  correspond à un transport de chaleur complètement diffusif, où les électrons chauds diffusent vers les zones froides. On dénotera alors  $\bar{\kappa}^* = \bar{\kappa}_{diff}$ . Quant à  $\bar{\kappa}$ , la diffusion contribue également à la conduction, mais le gradient de potentiel électrochimique formé par l'absence de densité de flux de charge amène également une dérive des électrons dans le système, de sorte que la conductivité thermique effective dans ce cas est dénotée  $\bar{\kappa}^* = \bar{\kappa}_{diff} - \bar{\kappa}_{drift}$ . D'un point de vue pratique, ce sont les conditions expérimentales qui établiront quelle conductivité thermique est effectivement mesurée. Avec les représentations des différents tenseurs  $\bar{\mathcal{L}}_{ij}$  définis par les autres propriétés thermoélectriques, on peut démontrer que

$$\bar{\kappa} = \bar{\kappa}^* - \bar{\Pi} \bar{\sigma} \bar{S} = \bar{\kappa}^* (1 - \bar{Z}^* T), \quad (2.18)$$

où le coefficient  $\bar{Z}^* T$  est la figure de mérite thermoélectrique sans gradient électrochimique définie à la section 2.1.5. Dans ces conditions, les composantes du coefficient  $\bar{Z}^* T$  sont physiquement limitées par une valeur maximale de 1 puisque la conductivité thermique doit être strictement positive.

La conductivité thermique par diffusion comprend la contribution du transport réalisé par les électrons et par les phonons. Que le matériau soit un métal, un semi-conducteur ou un isolant électrique, la contribution électronique a des comportements qui diffèrent (voir sections 2.4 et 2.5 pour des détails sur les deux premiers cas), alors que la contribution des phonons n'est pas affectée par la structure de bande électronique ; la compréhension du transport par vibrations du réseau est donc généralisable pour la plupart des systèmes.

La contribution des phonons à la conductivité thermique peut être dérivée de manière similaire à celle des électrons, à la seule différence que la statistique d'énergie doit être celle de Bose-Einstein plutôt que celle de Fermi-Dirac. Par une démarche phénoménologique, cette contribution en  $d$ -dimensions est aussi exprimée en produits de constantes

$$\bar{\bar{\kappa}}_{ph} = \frac{1}{d} c_v \boldsymbol{\lambda}_p \circ \mathbf{v}_s = -\frac{\bar{\bar{L}}_{22}^{ph}}{T}. \quad (2.19)$$

Plus spécifiquement, il s'agit de la quantité d'énergie par unité de volume  $c_v$  qui est portée à vitesse du son  $\mathbf{v}_s$  sur un libre parcours moyen  $\boldsymbol{\lambda}_p = \mathbf{v}_s \tau$ , où  $\tau$  est le temps moyen entre deux collisions. Le facteur  $1/d$  pondère ce transport par la dimensionalité ( $d = 1, 2, 3$ ) du système [29].

### 2.1.5 Coefficient $ZT$

Le coefficient  $\bar{\bar{Z}}T$  est un ratio de constantes thermoélectriques qui qualifie le niveau de performance d'un matériau thermoélectrique. La formulation scalaire conventionnelle de ce coefficient avec une conductivité thermique effective  $\kappa_{\text{eff}}$ , est

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa_{\text{eff}}}, \quad (2.20)$$

mais cette représentation ne considère pas rigoureusement les deux modes de conduction de chaleur discuté à la section 2.1.4, qui ont chacune un impact différent sur le coefficient  $ZT$  effectif du matériau. En terme de composants scalaires du tenseur  $\bar{\bar{\mathcal{L}}}$ , la figure de mérite anisotrope diagonale avec une conduction thermique purement diffusive ( $\bar{\bar{\kappa}}_{diff}$ ) s'écrit

$$\bar{\bar{Z}}^* T = -\left(\bar{\bar{\mathcal{L}}}_{12}\right)^2 \left(\bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11} \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{22}\right)^{-1} = \bar{\bar{\Pi}} \bar{\bar{\sigma}} \bar{\bar{S}} T (\bar{\bar{\kappa}})^{-1} \equiv \bar{\bar{\sigma}} \bar{\bar{S}}^2 T (\bar{\bar{\kappa}}^*)^{-1}, \quad (2.21)$$

où l'égalité est obtenue de la relation de Kelvin et met en jeu toutes les constantes thermoélectriques importantes.

Celui comprenant également la dérive des électrons ( $\bar{\kappa}_{diff.} - \bar{\kappa}_{drift}$ ) se détaille

$$\bar{\bar{Z}}T = -\bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11} \left( \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11}^{-1} \bar{\mathcal{L}}_{12} \right)^2 \left( \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{21} \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{11}^{-1} \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{12} - \bar{\bar{\mathcal{L}}}_{22} \right)^{-1} = \bar{\bar{Z}}^* T \left( \bar{I} - \bar{\bar{Z}}^* T \right)^{-1}. \quad (2.22)$$

Le coefficient  $ZT$  est souvent mis de l'avant dans les équations décrivant l'efficacité de conversion des matériaux. En particulier, l'efficacité d'un générateur thermoélectrique peut être dérivée des équations de transport en considérant un coefficient  $ZT$  scalaire pour obtenir [30]

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1 + \bar{\bar{Z}}T} - 1}{\sqrt{1 + \bar{\bar{Z}}T} + \frac{T_C}{T_H}}. \quad (2.23)$$

Cette équation fait ressortir la proportionnalité du coefficient  $ZT$  avec les performances thermoélectriques. Pour cette raison, la relation qui associe  $\bar{\bar{Z}}T$  et  $\bar{\bar{Z}}^* T$  dans l'équation (2.22) admet que l'efficacité de génération sera toujours optimale lorsque la densité de flux de charge est limitée. En d'autres mots,  $\eta$  est meilleure lorsque la conduction de chaleur est faite par un processus de dérive-diffusion, c'est-à-dire quand  $\mathbf{j}_e = \mathbf{0}$ . Le dispositif thermoélectrique doit donc être conçu pour avoir une grande résistance électrique pour minimiser le transport de charges.

Pour atteindre l'efficacité typique d'une cellule photovoltaïque de 29.4% [31] dans des conditions optimales d'opération (côté froid à température nulle), il faudrait être capable de concevoir un thermoélectrique ayant un coefficient  $ZT$  voisin de l'unité à température et pression ambiante. Les recherches se poursuivent pour améliorer nos connaissances de l'ingénierie des thermoélectriques et espérer ainsi pouvoir les mettre au même niveau d'efficacité que les cellules solaires à des températures d'opération qui sont près de 300 K.

### 2.1.6 Capacité calorifique

La capacité calorifique des matériaux est définie comme étant l'énergie nécessaire à donner à un volume, une masse, une quantité de matière pour élever sa température d'un degré. Formellement, sous sa forme volumique la capacité calorifique est le produit de la capacité thermique massique à pression constante  $c_p$  (en  $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) et de la densité  $\rho$  (en  $\text{kg m}^{-3}$ ) et est définie comme étant la densité volumique d'énergie interne  $u$  (en  $\text{J m}^{-3}$ ) nécessaire à ajouter au système pour augmenter sa température de un degré Kelvin :

$$c_p \rho = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_p. \quad (2.24)$$

On pourrait considérer *a priori* que cette variable n'est pas une constante thermoélectrique puisqu'elle n'est pas présente dans l'ETT de l'équation (2.10), mais en plus de demeurer centrale lorsque l'on considère des systèmes en régime transitoire, cette propriété relie étroitement la température et l'énergie.

Les électrons et les phonons contribuent entre autres à la capacité calorifique. Bien que la contribution des électrons soit dépendante de la catégorisation de la structure de bandes électronique du matériau - entre un isolant, un semi-conducteur ou un métal - la dépendance de la contribution des phonons est beaucoup plus générale et sa compréhension en trois dimensions peut facilement s'étendre à des systèmes de taille micro ou mésoscopique, puisqu'elle repose uniquement sur l'arrangement des atomes dans la maille et sur les liaisons entre eux.

Notons également que d'autres sources peuvent influencer la capacité calorifique des matériaux, par exemple une contribution magnétique ou la présence de magnons dans des ferroaimants [32,33] .

## 2.2 Équation du transport thermoélectrique

Tous les coefficients définis, on peut ré-exprimer l'ETT de l'équation (2.10) selon les différentes propriétés physiques du système

$$\begin{bmatrix} \mathbf{j}_e \\ \mathbf{j}_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{\sigma} & \bar{\sigma}\bar{S} \\ \bar{\Pi}\bar{\sigma} & \bar{\kappa}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{E}_\mu \\ -\nabla T \end{bmatrix}, \quad (2.25)$$

où  $\mathbf{E}_\mu$  est le champ électrochimique qui inclut les potentiels électrique et chimique. Sous cette forme, cette équation régit tous les phénomènes de transport qui couplent le déplacement de chaleur et le déplacement de charge et est pour cette raison la base sur laquelle se fonde l'ingénierie des thermoélectriques. Notons également que si les tenseurs des coefficients thermoélectriques sont scalaires, le déterminant du tenseur thermoélectrique peut s'exprimer

$$\det(\bar{\mathcal{L}}) = \sigma\kappa^* - \Pi\sigma^2 S = \sigma\kappa^*(1 - Z^*T). \quad (2.26)$$

Dans ces conditions, cette figure de mérite est limitée par  $Z^*T < 1$ . Si cette limite n'existait pas, pour  $Z^*T = 1$  on aurait  $\mathbf{j}_q = \bar{S}T\mathbf{j}_e$  : l'équilibre entre tous les coefficients thermoélectriques permettrait le contrôle sur un flux de chaleur par un flux de charge sans coupler les gradients qui sont développés. Au-delà de cette limite ( $Z^*T > 1$ ), la diffusion de chaleur se ferait du côté froid au côté chaud, ce qui serait impossible (voir section 2.3).

### 2.3 Équation de la chaleur thermoélectrique

Plusieurs manuels académiques ne fournissent qu'une formulation partielle ou incomplète de l'équation de chaleur ou émettent simplement l'hypothèse que seule la chaleur peut transporter de l'énergie dans les systèmes, ce qui est une grossière approximation. On cherchera d'abord à monter l'équation de la chaleur de la manière la plus générale possible ; nous procéderons ensuite aux simplifications nécessaires pour linéariser le système afin de les utiliser avec les méthodes adoptées dans ce projet.

D'abord, en dénotant  $u$  la densité volumique d'énergie interne,  $\mathbf{j}_u$  la densité de flux d'énergie et  $\dot{s}$  le taux de génération de densité d'énergie, l'équation de continuité de la densité d'énergie dans le système s'écrit

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_u = \dot{s} + \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E}, \quad (2.27)$$

où l'effet Joule a été découplé des autres sources de génération de chaleur. On admet en première approximation que la densité de flux d'énergie interne est constituée du flux de chaleur - comprenant l'énergie cinétique des électrons et l'énergie transportée par les phonons - et du flux d'énergie potentielle :

$$\mathbf{j}_u = \mathbf{j}_q + \mathbf{j}_e \frac{\mu}{q}. \quad (2.28)$$

À partir du tenseur de transport thermoélectrique de l'équation (2.25) présenté à la section précédente, le flux d'énergie calorifique dans un matériau est donnée par

$$\mathbf{j}_q = \bar{\bar{\Pi}} \mathbf{j}_e - \bar{\kappa} \nabla T. \quad (2.29)$$

Ensuite, la densité d'énergie absolue dans un matériau à température  $T$  se calcule

$$u(T) = \int_0^T c_p(x) \rho(x) dx \quad (2.30)$$

et comprend intrinsèquement les contributions des phonons et des électrons. Ainsi,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = c_p(T) \rho(T) \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2.31)$$

En injectant (2.29) dans (2.28), en insérant ce résultat et l'expression (2.31) dans l'équation (2.27), on dérive

$$\begin{aligned}
\dot{s} &= c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \bar{\Pi} \mathbf{j}_e - \bar{\kappa} \nabla T + \frac{\mu}{q} \mathbf{j}_e \right) - \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E} \\
&= c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\Pi} \mathbf{j}_e) - \nabla \cdot (\bar{\kappa} \nabla T) + \frac{\nabla \mu}{q} \cdot \mathbf{j}_e - \mathbf{j}_e \cdot \mathbf{E} \\
&= c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\Pi} \mathbf{j}_e) - \nabla \cdot (\bar{\kappa} \nabla T) - \mathbf{j}_e \cdot \bar{\sigma}^{-1} \mathbf{j}_e - \mathbf{j}_e \cdot \bar{S} \nabla T,
\end{aligned} \tag{2.32}$$

On peut regrouper certains termes pour obtenir l'équation de la chaleur thermoélectrique sous sa forme tensorielle

$$\boxed{
\begin{aligned}
\dot{s} = & \underbrace{c_p \rho \dot{T}}_{\Delta \text{ d'énergie}} - \underbrace{\nabla \cdot (\bar{\kappa} \nabla T)}_{\text{Diffusion}} - \underbrace{\mathbf{j}_e \cdot \bar{\sigma}^{-1} \mathbf{j}_e}_{\text{Effet Joule}} + \underbrace{\bar{\nabla} \cdot (\bar{\Pi} \mathbf{j}_e) - \mathbf{j}_e \cdot \bar{S} \nabla T}_{\text{Effet Peltier/Thomson}}
\end{aligned}
} \tag{2.33}$$

Cette équation sous sa forme rigoureuse est celle qui régit tous les phénomènes de transport thermoélectriques et comprend même des termes qui sont rarement observés dans les représentations présentées dans les manuels de physique du solide. Le premier et le second terme contient l'essence de l'équation de la chaleur, alors que les autres termes représentent des effets thermoélectriques.

Le premier terme quantifie la variation temporelle de la densité d'énergie locale dont le signe définit si le processus est en train de chauffer et d'augmenter de température (signe positif) ou de se refroidir et de diminuer de température (signe négatif).

Le deuxième correspond au terme de diffusion spatiale de chaleur dans le système, qui en plus d'avoir sa représentation semblable à la loi de Fourier, comprend également une réponse thermoélectrique très semblable à la conductivité thermique en régime de dérive-diffusion électronique (2.17); ainsi la conduction de chaleur due à la diffusion ne peut être découplée de la contribution par dérive et la conductivité thermique qui est effectivement observée dans un thermoélectrique est  $\bar{\kappa}$ .

Dans le cas où les éléments hors diagonaux des tenseurs sont non nuls, il apparaît des densités de flux orthogonales aux gradients appliqué. Les termes hors diagonaux apparaissent dans des conditions expérimentales extraordinaires, par exemple sous l'effet d'un champ magnétique, et sont souvent d'amplitudes suffisamment faibles pour qu'ils soient négligeables par rapport aux composantes diagonales. Je considère la présence de ces termes d'effets anisotropes très intéressants, puisqu'ils semblent être une voie ouverte supplémentaire vers la diffusion de chaleur causée par l'effet Nernst et l'effet Ettingshausen, deux phénomènes magnétothermoélectriques similaires à l'effet Hall qui mettent en jeu des gradients de potentiel et de

température. Ces effets sont survolés à l'annexe C. Ajoutons que bien que la contribution tensorielle des électrons aux tenseurs de conductivité électrique et thermique dans un champ magnétique doivent être antisymétriques pour répondre au principe d'Onsager [34], il n'existe aucune restriction connue sur la symétrie du tenseur de coefficient Seebeck [35].

L'équation (2.33) appliquée dans un cas scalaire isotrope en une dimension permet d'être exprimée sous une forme plus commune dans la littérature. Dans ce contexte et dans le cas où  $\Pi = ST$ , si  $\nabla \cdot \mathbf{j}_e = 0$ , l'expression se simplifie

$$\begin{aligned} \dot{s} &= c_p \rho \dot{T} - \nabla(\kappa \nabla T) - \rho_e j_e^2 + (\nabla S) T j_e \\ &= c_p \rho \dot{T} - \nabla(\kappa \nabla T) - \rho_e j_e^2 + \underbrace{\left( \frac{\partial S}{\partial T} T \right)}_{\equiv \mathcal{K}} (\nabla T) j_e, \end{aligned} \quad (2.34)$$

où  $\mathcal{K}$  est le coefficient Thomson. Dans cette représentation l'effet Peltier/Thomson identifié se simplifie à un effet Thomson pur causé par un gradient de coefficient Seebeck dans le système. Si on admet que les propriétés thermoélectriques sont spatialement constantes, l'expression restante est

$$\dot{s} = c_p \rho \dot{T} - \kappa \nabla^2 T - \rho_e j_e^2, \quad (2.35)$$

qui est la loi de Fourier traditionnelle avec une source de chaleur explicitement spécifiée sous la forme d'un effet Joule  $\rho_e j_e^2$  et de sources supplémentaires  $\dot{s}$ .

### 2.3.1 Diffusivité thermique

Un peu comme la capacité calorifique, la diffusivité thermique d'un matériau n'est pas à proprement parler une variable thermoélectrique, mais est d'une grande importance dans le processus de diffusion de chaleur et ressort naturellement de l'équation de la chaleur thermoélectrique. Elle s'exprime comme étant le ratio entre la conductivité thermique et la capacité calorifique du matériau, soit

$$\bar{\alpha} = \frac{\bar{\kappa}}{c_p \rho}, \quad (2.36)$$

dont les unités sont en  $\text{mm}^2/\text{s}$ . En particulier, l'expression de la densité de flux de chaleur peut être maniée pour faire ressortir explicitement la contribution de la diffusivité thermique

à la conduction de chaleur :

$$\mathbf{j}_q = -\bar{\kappa}\nabla T = -\bar{\kappa}\frac{\partial T}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial r} = -\bar{\kappa}c_p\rho\nabla u = -\bar{\alpha}\nabla u. \quad (2.37)$$

Cette équation montre bien le lien que la diffusivité thermique fait entre un flux de chaleur et un gradient d'énergie. Elle ressort aussi naturellement de l'équation de la chaleur (2.35) sans sources de chaleur lorsque l'on la remanie sous la forme d'une équation de continuité :

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \nabla(\bar{\alpha} \cdot \nabla T) = 0. \quad (2.38)$$

Parallèlement à la conductivité thermique, qui relie un gradient de température à un flux de chaleur, la diffusivité thermique relie à ce même gradient un flux de température. La plupart des systèmes de mesure transitoires repose sur l'apparition de cette constante dans l'équation qui les décrit, ce qui explique pourquoi on mesure généralement la diffusivité thermique plutôt que la conductivité thermique expérimentalement.

Tableau 2.1 – Lien entre les flux et le gradient de température

Flux	Expression	Unités
Chaleur	$\mathbf{j}_q = -\kappa\nabla T$	(J/s)/m <sup>2</sup>
Température	$\mathbf{j}_T = -\alpha\nabla T$	(K/m)(m/s)(m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> )

En jouant avec les unités, on peut définir une vitesse caractéristique de diffusion de température dans un domaine défini :

$$\alpha\nabla T = j_T \equiv \nabla T v_d^T \frac{V}{A} \implies v_d^T = \alpha \frac{A}{V}. \quad (2.39)$$

Bien que cette vitesse de diffusion ne reste qu'une figure de mérite, on peut quand même relever certaines caractéristiques intéressantes qui permettent de qualifier le processus de diffusion d'un système. Pour mieux illustrer ces caractéristiques, on supposera que l'on amène une extrémité d'un système, qui est sous la forme d'un bloc de dimensions unitaires, à température constante chaude et l'autre à une température froide. Clairement, un bon diffuseur transmettra plus efficacement l'énergie du côté chaud vers le côté froid qu'un mauvais diffuseur, la vitesse de transfert entre les deux extrémités étant proportionnelle à la diffusivité thermique, la constante de diffusion de ce processus. Aussi, à la manière de tout processus de diffusion, cette température sera échangée plus rapidement si l'aire de contact avec l'environnement est importante. Le volume nuit cependant aux performances de cette vitesse de diffusion puisque tout l'espace situé loin de l'interface a beaucoup de chemin à traverser avant



de transférer sa température à l'extérieur.

Il me semble important d'éclaircir la subtilité entre « conduction de chaleur » et « diffusion de température » en comparant deux solutions *a priori* très différentes d'un point de vue de diffusion de température : l'air et le fer. Le fer a une conductivité thermique beaucoup plus élevée ( $80 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ ) que celle de l'air ( $0.024 \text{ W/K}\cdot\text{m}$ ) : on dit alors que le fer est un bien meilleur conducteur de chaleur que l'air. Par contre, la capacité calorifique du fer ( $3.61 \times 10^6 \text{ J/K}\cdot\text{m}^3$ ) est aussi beaucoup plus grande que celle de l'air ( $1.21 \times 10^3 \text{ J/K}\cdot\text{m}^3$ ) puisque le métal est beaucoup plus dense que le gaz. Cette différence de proportion apporte une diffusivité thermique au fer de  $22 \text{ mm}^2/\text{s}$  et à l'air de  $20 \text{ mm}^2/\text{s}$  : ces deux substances sont très semblables d'un point de vue de diffusion de température.

Mathématiquement, la différence entre un processus de conduction de chaleur ou de diffusion de température ressort clairement lorsque l'on étudie l'équation de la chaleur avec des conditions spécifiques. Si les frontières du domaine sont contrôlées par une distribution de température et qu'aucune génération de chaleur n'a lieu à l'intérieur du domaine, seule la diffusivité thermique est présente dans la définition de l'équation différentielle ; il s'agit alors d'un processus de diffusion de température. Bien que physiquement ces frontières soient des sources de chaleur, on peut imaginer qu'elles sont plutôt des « sources de température » : elles transmettent de l'énergie au domaine sans en perdre elle-même. Par contre, si une source de génération de chaleur est présente à quelque part dans le domaine ou sur sa frontière, la capacité calorifique et la conductivité thermique se retrouvent découplées ; cette fois, c'est un processus de diffusion de chaleur.

## 2.4 Propriétés thermoélectriques des métaux

On peut porter une attention particulière au comportement des différents coefficients thermoélectriques que l'on peut calculer dans un métal. En effet, les résultats obtenus sur les métaux permettent de mieux comprendre qualitativement leur comportement et l'extension aux semi-conducteurs sera plus facile à exécuter.

Un traitement rigoureux dans l'approximation de l'électron libre réalisé par expansion de Sommerfeld permet de calculer la contribution électronique aux coefficients de transport thermoélectrique [36] depuis les équations (2.8) et (2.9) :

$$\bar{\sigma} \simeq ne^2\bar{\tau}(\epsilon_F) \left(\bar{m}^*\right)^{-1} \quad (2.40a)$$

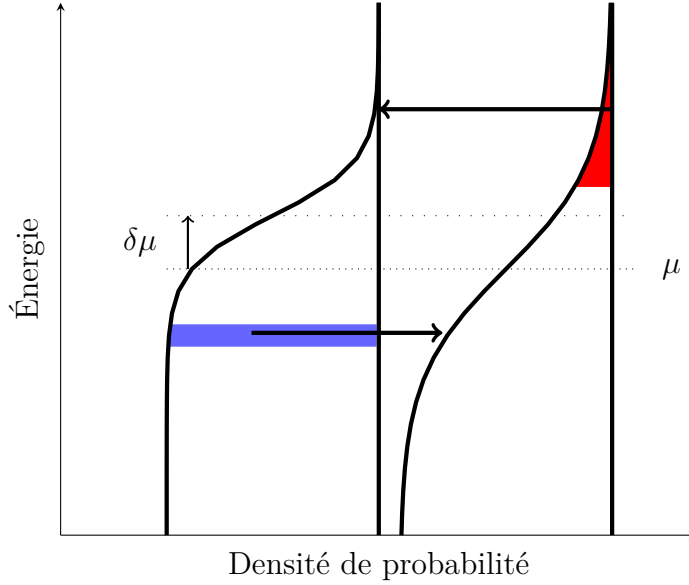


Figure 2.1 – Origine phénoménologique du coefficient Seebeck. L'échange local d'électrons chauds et froids amène une différence de potentiel électrochimique qui annule le flux de charge.

$$\bar{\kappa}_e \simeq \frac{\pi^2}{3} n k_B^2 \bar{\tau}(\epsilon_F) (\bar{m}^*)^{-1} T = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 T \bar{\sigma} \quad (2.40b)$$

$$\bar{S} \simeq -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} (\bar{\sigma}(\epsilon_F))^{-1} \left. \frac{d\bar{\sigma}(\epsilon)}{d\epsilon} \right|_{\epsilon=\epsilon_F} \quad \text{où } \bar{\sigma}(\epsilon) = \frac{|e|^2}{3} \bar{v}(\epsilon) \bar{\Lambda}(\epsilon) \bar{D}(\epsilon) \quad (2.40c)$$

La première égalité est simplement l'expression de la conductivité de Drude et peut être dérivée de manière phénoménologique à partir des équations de diffusion. La deuxième égalité met en valeur la relation entre la conductivité électrique et la conductivité thermique des électrons par la loi de Wiedemann-Franz. La signification du coefficient Seebeck dans la troisième égalité est plus subtile ; on le décrira phénoménologiquement à l'aide de la figure 2.1 en une dimension en assumant, sans perdre de généralité, que  $\sigma'(\epsilon) > 0$  (les comportements seront inversés si le signe l'est aussi).

Deux unités de volume à différentes températures sont mises en contact : la distribution de Fermi-Dirac en énergie est légèrement plus évasée du côté chaud que du côté froid et il y a donc une portion des électrons du côté chaud qui a une plus grande énergie que les électrons du côté froid. Ces électrons chauds sont localement plus volatiles que les froids puisqu'ils possèdent une vitesse supérieure ; ils se délocaliseront donc plus rapidement. Ce déséquilibre engendre une densité de flux de charge locale.

Si le système est isolé électriquement de son environnement, le flux de charge devrait être nul lorsque le système est en régime permanent. En réponse à la plus grande volatilité des électrons du côté chaud, le potentiel électrochimique de la région froide sera élevé par rapport à la région chaude : il y aura donc plus d'électrons de haute énergie du côté froid qui diffuseront plus rapidement, ce qui annulera le flux de charges. Ainsi, la différence de température entre ces deux régions provoquera une différence de potentiel électrochimique.

On doit également ajouter qu'à la conductivité thermique électronique ici présentée s'ajoute la contribution des phonons, comme il a été présenté plus tôt, pour former la conductivité thermique  $\bar{\kappa}$  totale.

## 2.5 Propriétés thermoélectriques des semi-conducteurs

Les propriétés de transport dans les semi-conducteurs sont plus intrigantes, puisque les propriétés de conduction sont dirigées par le transport des particules situés de chaque côté de la bande interdite.

L'expression souvent donnée pour la conductivité électrique des semi-conducteurs est [27]

$$\bar{\sigma} = |e|(n\bar{\mu}_n + p\bar{\mu}_p) \equiv \bar{\sigma}_n + \bar{\sigma}_p, \quad (2.41)$$

c'est-à-dire que les électrons  $n$  transportent une charge avec une mobilité  $\bar{\mu}_n$  alors que les trous  $p$ , avec une mobilité  $\bar{\mu}_p$  ; chaque ensemble de particules participe au transport de charge. On peut également noter que même si les deux particules sont de charges opposées, leur contribution est additive puisque les électrons sont poussés positivement par le gradient de potentiel par leur charge négative, alors que les trous se déplacent à l'inverse de ce gradient, par leur charge positive.

Le tenseur de mobilité électronique des électrons ou des trous peut être extrapolée de la valeur scalaire proposée par Ibach [27] pour obtenir le cas plus général

$$\bar{\mu}_i = \langle \tau(\mathbf{k}) \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \rangle \left[ \bar{m}_i^* \langle \mathbf{v}(\mathbf{k}) \circ \mathbf{v}(\mathbf{k}) \rangle \right]^{-1}. \quad (2.42)$$

.

La conductivité thermique est particulièrement dominée par les phonons dans les semi-conducteurs : puisque les électrons et les trous qui sont disponibles sont relativement peu nombreux, ils contribuent significativement moins à la conduction de chaleur que les phonons. On peut facilement s'en convaincre en appliquant la loi de Wiedemann-Franz, qui est

moins valide expérimentalement pour les semi-conducteurs que pour les métaux, mais qui fait quand même le lien entre l'énergie et la charge que transporte un électron. Par ce parallèle, à la pauvre conductivité électrique des semi-conducteurs est associée leur mauvaise conductivité thermique électronique.

Contrairement aux métaux, le coefficient Seebeck des semi-conducteurs peut être très important, jusqu'à près de  $-600 \mu\text{V/K}$  pour le InP et  $-1.40 \text{ mV/K}$  pour le Si intrinsèques, alors que les valeurs typiques des métaux sont de l'ordre du  $\mu\text{V/K}$ . Cette importante différence d'ordre de grandeur est expliquée par la présence de deux états électroniques - électrons et trous - qui ont une grande différence énergétique et dont les densités d'occupation sont très sensibles à la température. Suivant un traitement relativement exhaustif des équations (2.8) et (2.9) dans un régime non-dégénéré, on peut démontrer que si  $k_B T \ll E_g$ ,

$$\bar{S} \approx -k_B \bar{\sigma}^{-1} \left\{ n \bar{\mu}_n \left[ A + \ln \frac{N_c}{n} \right] - p \bar{\mu}_p \left[ A + \ln \frac{N_v}{p} \right] \right\}, \quad (2.43)$$

où  $A$  est un paramètre caractéristique du type de collisions électroniques prédominant dans le semi-conducteur, qui vaut 1, 2, 2.5 ou 4 pour des semi-conducteurs amorphes, des collisions acoustiques, des collisions sur des impuretés neutres et sur des impuretés ionisées, respectivement [37]. Cette expression fait remarquer que si les densités de porteur de charge de chaque côté de la bande sont égales et que ces porteurs possèdent la même mobilité électronique, le coefficient Seebeck s'annule. Ce résultat suggère que cette propriété thermoélectrique est fondée sur une asymétrie de porteurs de charge entre la bande de valence et de conduction, à la manière de l'analyse phénoménologique réalisée sur un système métallique à la section 2.4. Également, le signe de ce coefficient est associé au signe de la charge du type de porteur qui est majoritaire dans le système : négatif pour les électrons, positif pour les trous.

Il est important d'ajouter que les approximations qui sont généralement réalisées pour définir les coefficients thermoélectriques des semi-conducteurs supposent que  $k_B T \ll E_g$ . Même pour le petit gap électronique de 0.31 eV du phosphore noir, cette différence d'énergie est importante comparativement à l'énergie thermique, qui vaut environ 25 meV à température pièce.

## 2.6 Dopage

Le dopage est par définition l'action d'implanter des impuretés ionisées dans le matériau afin d'en changer les propriétés électroniques. En effet, lorsque des ions porteurs de charges sont injectés dans un système semi-conducteur, ces atomes relâchent ou absorbent un ou des

électrons dans le système, selon leur niveau d'ionisation. Cette altération amène ainsi une variation de la densité électronique et incidemment une modification du potentiel chimique du système. Chez un semi-conducteur, les propriétés thermoélectriques sont très sensibles à la position du potentiel électrochimique dans la bande interdite, il est donc important de comprendre l'effet que peut avoir la présence de dopants dans le semi-conducteur.

Par ailleurs, on qualifie généralement d'intrinsèque un semi-conducteur qui n'a subi aucun dopage. L'ensemble des méthodes de fabrication qui sont utilisées aujourd'hui laissent des traces d'impuretés ionisées dans le système qui peuvent avoir des conséquences incontrôlables sur les propriétés thermoélectriques, même si les traces d'impuretés sont faibles. À titre comparatif, un échantillon de densité atomique  $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  pur à 99.9999% contiendra quand même  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  impuretés ionisées, qui est une valeur déjà plus élevée que la concentration intrinsèque typique des semi-conducteurs (généralement autour de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). On peut ainsi comprendre pourquoi on retrouve généralement une très grande variabilité des propriétés thermoélectriques entre différents échantillons d'un même semi-conducteur. Dans l'analyse des résultats qui suit, on pourra alors plus facilement comprendre la variation des valeurs expérimentalement obtenues sur le phosphore noir par rapport aux résultats retrouvés dans la littérature.

L'équation décrivant la densité d'électrons et de trous dans le système avec la densité de dopants accepteurs  $N_a^-$  et donneurs  $N_d^+$  est sans doute

$$n + N_a^- = p + N_d^+ \quad (2.44)$$

et la relation qui permet d'associer la densité de chacun de ces porteurs au gap reste la loi d'action de masse :

$$np = n_i^2. \quad (2.45)$$

Avec l'équation (2.43), on peut démontrer qu'il existe deux niveaux de dopage  $n$  ou  $p$  qui maximisent l'amplitude du coefficient Seebeck. Les densités d'électron de conduction requises sont

$$n^2 = n_i^2 \frac{\mu_p}{\mu_n} \left[ \left( 2A + \frac{E_g}{2k_B T} - 1 \right) \pm \sqrt{\left( 2A + \frac{E_g}{2k_B T} - 1 \right)^2 - 1} \right] \equiv n_i^2 \frac{\mu_p}{\mu_n} \left[ x \pm \sqrt{x^2 - 1} \right], \quad (2.46)$$

en ayant posé  $x = (2A + E_g/2k_B T - 1)$ . On peut dériver la concentration de trous requise à l'aide de la loi d'action de masse (2.45). Pour approximer le maximum du coefficient Seebeck que l'on peut atteindre, on calcule qu'avec cette valeur de densité d'électrons de conduction,

$$S = \frac{-k_b}{|e|} \frac{[x \pm \sqrt{x^2 - 1}]A - \ln\left(\frac{n}{N_c}\right) [x \pm \sqrt{x^2 - 1} + 1] - \frac{E_g}{k_b T}}{x \pm \sqrt{x^2 - 1} + 1}. \quad (2.47)$$

À température pièce, la plupart des semi-conducteurs sont tels que  $x \gg 1$  donc  $x + \sqrt{x^2 + 1} \approx 2x$  pour un dopage  $n$ . Si on admet également que le terme dominant est le terme de Boltzmann ( $2x \approx E_g/k_B T$ ), on a que

$$S_{max}^n \approx -\frac{E_g}{2|e|T}. \quad (2.48)$$

On peut démontrer que pour un dopage  $p$ ,  $x \ll 1$ , cette approximation est également valide à un signe près :

$$S_{max}^p \approx \frac{E_g}{2|e|T}. \quad (2.49)$$

De manière générale, on pourra dire que plus le coefficient Seebeck atteignable d'un semi-conducteur à un dopage approprié est approximativement proportionnelle à la largeur de sa bande interdite.

Avec ces définitions de propriétés thermoélectriques appliquées aux semi-conducteurs, on peut démontrer que le maximum de coefficient  $ZT$  est obtenu pour un dopage qui amène la densité de porteur majoritaire près de la densité d'état effective dans sa bande, c'est-à-dire que pour un dopage  $n$ , le coefficient est maximal lorsque  $n \approx N_c$  et pour un dopage  $p$ , lorsque  $p \approx N_v$ . Dans ces conditions, si l'approximation  $E_g \gg k_B T$  est toujours valable, le meilleur coefficient  $ZT$  que l'on peut souhaiter pour un dopage  $*$  ( $p$  ou  $n$ ) est approximativement calculé par

$$ZT_{max}^* \approx \frac{k_B T}{|e|} \frac{A^2 \mu_* N_*}{\kappa}, \quad (2.50)$$

où  $N_*$  représente le type de dopant injecté. Les défis d'ingénierie et de recherche sur les thermoélectriques sont bien exprimées dans cette représentation approximée. On recherche d'abord et avant tout des semi-conducteurs ayant des structures cristallines qui ne sont pas propices au transport de chaleur. Puisque les dopages sont généralement faits dans des régimes non dégénérés, la contribution des électrons à cette conductivité reste toujours négligeable.

Aussi, si les tenseurs des propriétés thermoélectriques du semi-conducteurs sont anisotropes, on peut prévoir que la direction cristallographique où le coefficient  $ZT$  sera maximal sera celui où  $\mu_*/\kappa$  est aussi optimisé. Encore une fois, ce rapport suggère que l'on recherche une direction qui transporte le plus facilement les charges en déplaçant le moins d'énergie.

## CHAPITRE 3 MÉTHODES DE MESURE DE CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

La conductivité thermique est une propriété des matériaux qui est difficile à mesurer adéquatement puisque la chaleur est une variable très difficile à bien contrôler expérimentalement. Contrairement aux mesures effectuées sur le transport de charge, il est pratiquement impossible d'injecter un courant de chaleur dans un matériau pour mesurer la différence de température entre deux extrémités ; encore moins de mesurer une densité de courant de chaleur en appliquant une différence de température entre deux extrémités. Pour déterminer la conductivité thermique d'un matériau, il est nécessaire de passer par des méthodes indirectes, qui sont plus délicates d'un point de vue expérimental. Cette section vise à réviser trois méthodes couramment employées afin d'évaluer laquelle serait la plus efficace à mesurer cette propriété du phosphore noir : la méthode Harman, la méthode Van der Pauw appliquée à la conductivité thermique et la méthode  $3\omega$ .

### 3.1 Méthode Harman

La méthode Harman est une technique expérimentale qui repose sur les réponses en régime stationnaire du système de mesure pour extraire l'ensemble des propriétés thermoélectriques d'un échantillon. Pour utiliser cette méthode, un échantillon d'une longueur  $L$  et d'une section  $A$  régulières et mesurables est posé sur un socle massif qui sert de bain thermique, comme l'illustre le schéma 3.1. Un élément chauffant est déposé sur l'échantillon et on suppose que les fils de contact sont très fins par rapport à l'échantillon et qu'une partie négligeable du chauffage s'y échappe [38, 39].

Sur le bain thermique et sous l'élément chauffant sont placés des contacts électriques de platine reliés vers le système de mesure avec des fils de ce même métal. Près de ces contacts sont encastrés des thermomètres à résistance de platine (RTD ou *Resistance temperature detectors*), qui permettent de mesurer la température de chaque côté de l'échantillon. Celui-ci est appuyé entre le bain thermique et l'élément chauffant et une pâte d'argent est appliquée dans les deux interstices pour assurer de bons contacts électriques et thermiques. Le montage est ensuite mis sous une cloche qui est vidée de son air et une température est ajustée au bain thermique. On laisse le système évoluer jusqu'à ce que la température soit constante dans l'échantillon et l'élément chauffant.

La conductivité électrique  $\sigma$  de l'échantillon est évaluée en injectant un courant  $I$  dans



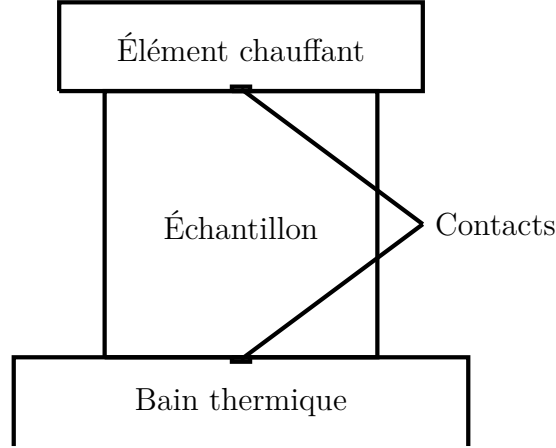


Figure 3.1 – Schéma du montage de la méthode Harman. Un élément chauffant isolé thermiquement de l'environnement est placé sur l'échantillon qui lui repose sur un bain thermique. Sur chaque extrémité siègent des contacts électriques vers des fils de platine.

l'échantillon et en mesurant la différence de potentiel  $\Delta V$  avant que l'élément chauffant soit mis en fonction :

$$\sigma = \frac{IL}{A\Delta V}. \quad (3.1)$$

L'élément chauffant est mis en fonction à génération constante  $\dot{s}$  pour former une différence de température à l'équilibre  $\Delta T$  de laquelle on évalue une conductivité thermique  $\kappa$  en mesurant la température de chaque extrémité :

$$\kappa = \frac{\dot{s}L}{A\Delta T}. \quad (3.2)$$

On évalue le coefficient Seebeck en mesurant la différence de température et la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon avec l'élément chauffant en fonction :

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (3.3)$$

De ces mesures on peut évaluer le coefficient  $ZT$  de l'échantillon.

Cette méthode a l'avantage de pouvoir évaluer toutes les propriétés thermoélectriques d'un échantillon à l'aide d'un seul montage pour une même température, ce qui la rend très intéressante. En contre-partie, elle demande une excellente connaissances des conditions expérimentales et présente quand même certaines limites. Elle néglige d'abord l'évacuation de

chaleur de l'élément chauffant par ces contacts, qui n'est pas négligeable si l'échantillon étudié n'est pas un bon conducteur thermique. Elle suppose également que la température du bain thermique est constante, donc qu'il est un conducteur thermique parfait ou que sa capacité calorifique est infinie, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas. Cette méthode sera particulièrement inutilisable lorsque l'échantillon mesuré est un meilleur conducteur thermique que le bain.

Puisque l'élément chauffant doit être seulement en contact avec l'échantillon, cette méthode n'est pas applicable pour évaluer les propriétés thermoélectriques du phosphore noir. Le phosphore noir est un matériau petit et fragile et laisser y reposer un échantillon dans la direction que l'on veut mesurer est pratiquement impossible à faire sans endommager les échantillons.

### 3.2 Méthode Van der Pauw appliquée à la conductivité thermique

La méthode Van der Pauw est habituellement utilisée pour mesurer la conductivité électrique des matériaux possédant de bonnes propriétés de conduction, mais qui peut être exportée à la mesure de conductivité thermique [40]. Cette stratégie est généralement utilisée sur un matériau de dimension rectangulaire dont préféralement l'anisotropie n'est pas trop importante, bien que certains articles proposent que cette méthode puisse être étendue aux matériaux anisotropes [41]. Parallèlement à la figure 3.2 qui présente le montage typique de la méthode Van der Pauw appliquée à la conductivité thermique, la version électrique du montage fait circuler un courant entre les bornes E1 et E2 et la différence de potentiel entre E3 et E4 est mesurée. Pour ce qui est de la version thermique présentée par de Boor et Schmidt [40], un chauffage est réalisé en un temps sur la borne H2 de l'échantillon avec une puissance connue  $P_{21}$  et l'extrémité E1 est utilisée comme bain thermique. Lorsque le système atteint l'équilibre, la différence de température  $\Delta T_{43}$  entre E3 et E4 est mesurée. En un second temps le chauffage  $P_{31}$  est généré à E4 et la différence de température  $\Delta T_{42}$  est mesurée entre E2 et E4. On extrait alors la conductivité thermique pour un matériau isotrope depuis l'équation de Van der Pauw

$$\exp\left(-\pi\kappa d \frac{\Delta T_{43}}{P_{21}}\right) + \exp\left(-\pi\kappa d \frac{\Delta T_{42}}{P_{31}}\right) = 1, \quad (3.4)$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon. La conductivité thermique  $\kappa$  est ensuite évaluée numériquement.

Deux termes sont utilisés dans cette somme puisqu'ils permettent de s'affranchir des di-

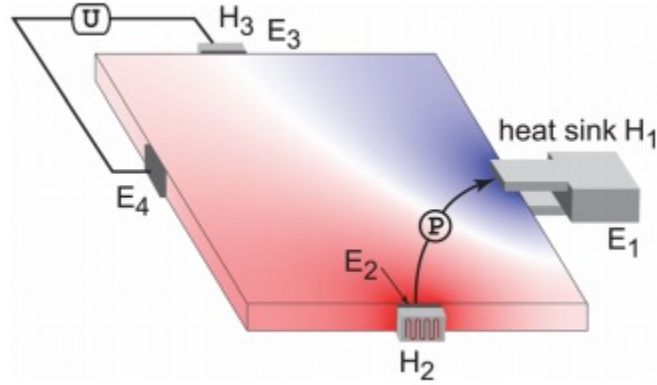


Figure 3.2 – Montage typique de la méthode Van der Pauw appliquée à la conductivité thermique. Image titée de [40].

mensions expérimentales. Si le coefficient Seebeck du matériau est préalablement connu, on peut utiliser des contacts électriques plutôt que des thermomètres aux extrémités qui doivent mesurer la différence de température, ce qui améliore la qualité de la mesure.

Cette méthode est plutôt facile à utiliser, mais elle nécessite une attention particulière d'un point de vue expérimental. Les supports de l'échantillon ne peuvent d'abord qu'être les contacts E1, E2, E3 et E4, et la chaleur développée par les éléments doit se diffuser seulement vers l'échantillon, ce qui est intrinsèquement difficile à réaliser puisqu'ils servent également de support. En gardant en tête que le phosphore noir n'est pas un excellent conducteur thermique, le risque que la diffusion de chaleur se fasse mal vers l'échantillon est trop important pour que cette méthode soit assez fiable.

### 3.3 Méthode $3\omega$

La méthode  $3\omega$  est une technique de mesure de propriétés thermiques initialement développée par Cahill et Pohl en 1987 [42] et par la suite détaillée exhaustivement par le premier auteur en 1990 [43]. En plus d'être une technique innovante dans le domaine, le principe de cette méthode se décline aisément vers d'autres utilisations que celle présentée par les deux auteurs. Dans cette sous-section, nous examinons d'abord l'idée de base de cette méthode ainsi que les approximations réalisées ; nous détaillons ensuite une méthode de résolution en une dimension et nous en ferons une approximation *ab initio* pour bien comprendre l'effet de chacune des propriétés sur le signal obtenu.

La méthode  $3\omega$  se base sur le principe selon lequel la résistivité électrique des matériaux varie

linéairement en fonction de la température pour de faibles perturbations, sous la forme d'une expansion de Taylor au premier ordre. Alors que celle des semi-conducteurs est généralement sous une forme logarithmique dû à l'inversion de population amenée par la température [29], cette variation linéaire est valide chez les métaux pour une grande plage de température (généralement au-dessus de 70 K) sous la forme

$$R(T) \approx \underbrace{R(T_0)}_{R_0} + \underbrace{\left. \frac{dR}{dT} \right|_{T=T_0}}_{\equiv R'(T_0)} (T - T_0), \quad (3.5)$$

où  $R(T_0)$  est la résistance à la température de référence et  $R'(T_0)$  est le coefficient en température du matériau. On définit le coefficient en température comme  $\alpha_r = (1/R(T_0))dR/dT$ . Pour les semi-conducteurs, cette hypothèse de linéarité n'est valide que pour de faibles variations de température.

L'injection d'un courant électrique dans le matériau cause une génération de chaleur par effet Joule, qui augmente la température du matériau et à son tour modifie la résistance du matériau. La méthode  $3\omega$  fait profiter ce lien causal en injectant un courant oscillatoire à  $\omega$  qui engendre une variation temporelle de la température à la deuxième harmonique (puisque le chauffage généré est proportionnel à  $I^2$ ), qui à son tour cause une variation de résistance. On s'attend alors à observer une différence de potentiel entre les sites d'injection du courant qui varie en partie à la troisième harmonique. Sous une forme compacte :

$$\begin{aligned} V(t) = R(t)I(t) &= \left[ (R_0 + dR) + dRe^{2i\omega t + \phi} \right] I_0 e^{i\omega t} \\ &= I_0(R_0 + dR)e^{i\omega t} + I_0(dR)e^{3i\omega t + \phi}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Pour exploiter cette méthode, on recherche à injecter un courant à une certaine fréquence et à mesurer le signal obtenu à sa troisième harmonique. En analysant l'amplitude et la phase de ce signal, pour différentes fréquences d'excitation, on est capable d'extraire la capacité calorifique et la diffusivité thermique du matériau, si les paramètres du système sont bien connus, et à ainsi calculer la conductivité thermique de l'échantillon.

Dans ce projet, les matériaux étudiés peuvent être arrangés pour que le profil de température généré ait une forme unidimensionnelle, de sorte qu'une résolution de l'équation de la chaleur en une dimension est suffisante pour décrire le système. Dans ces dimensions restreintes, en négligeant l'effet Peltier/Thomson de l'équation de la chaleur thermoélectrique (2.33) et en admettant que les tenseurs de propriétés thermoélectriques sont tous diagonaux, l'équation

différentielle qui décrit la diffusion de chaleur selon un axe du tenseur dans le système se détaille

$$\begin{cases} c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{R(I_0 \sin(\omega t))^2}{LA} \\ T(0, t) = T(L, t) = T_0 \end{cases} . \quad (3.7)$$

Deux familles de solution ont été développées pour résoudre ce problème. La première se base sur une expansion en série de Fourier dont on ne garde que le terme au premier ordre, alors que la deuxième envoie l'équation différentielle dans le domaine Fourier, où elle y est exactement résolue. Pour ces deux traitements, on supposera que seule la diffusion de chaleur par les extrémités est permise, c'est-à-dire que l'on admet que les pertes par convection et radiation sont négligeables. Quelques détails sur la résolution de l'équation (3.7) dans le cas où ses pertes ne sont pas négligeables sont présentés à l'annexe B.

Pour une résolution en série de Fourier, la solution est donnée par Lu [44] pour un système de section  $A$  tel que  $x \in [0, L]$  :

$$T(\omega, x, t) - T_0 \approx \frac{2L^2 R I_0^2}{\pi^3 \kappa L A} \left[ 1 - \frac{\sin(2\omega t + \cot^{-1}(2\omega\gamma))}{\sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \right] \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right), \quad (3.8)$$

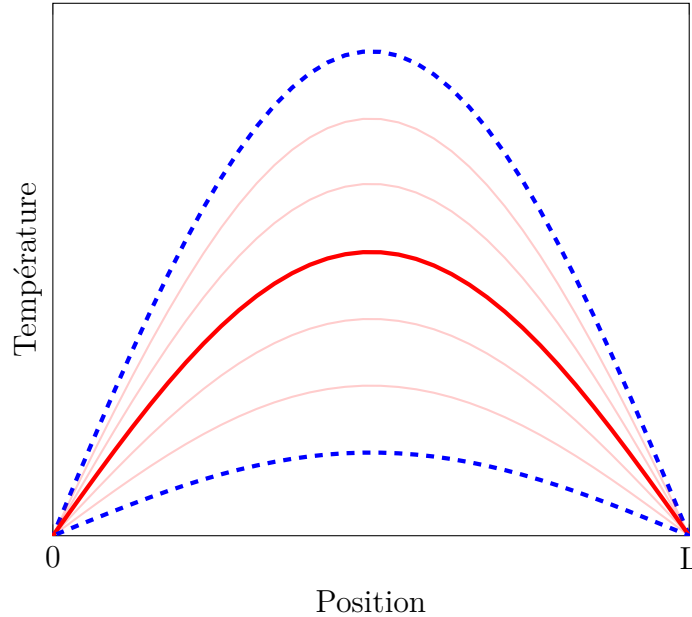


Figure 3.3 – Schéma du profil de variation de la température pendant une période d'oscillation de la méthode  $3\omega$ . Le profil en température (ligne pleine) oscille entre deux valeurs critiques (lignes en tirets).

où  $\gamma = L^2/\pi^2\alpha$  représente le temps de diffusion caractéristique du système. Un schéma du profil de ce résultat est présenté à la figure 3.3 : la température oscille entre deux distributions qui la maximise et la minimise selon une période relative à la fréquence du courant de chauffage. La variation de résistance dans le système est :

$$dR(t) = \frac{R'(T_0)}{L} \int_0^L (T(x, t) - T_0) dx, \quad (3.9)$$

et la différence de potentiel entre les deux extrémités du système s'exprime :

$$V(t) = I_0(R + dR(t)). \quad (3.10)$$

La troisième harmonique de la différence de potentiel entre les extrémités du système est alors

$$\begin{aligned} V_{3\omega}^{Lu}(t) &= -\frac{2I_0^3 L R R'}{\pi^4 \kappa A \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}} \sin(3\omega t - \arctan(2\omega\gamma)) \\ &= -\frac{2I_0^3 L R R'}{\pi^4 \kappa A} \left[ \frac{\sin(3\omega t) - (2\omega\gamma) \cos(3\omega t)}{(2\omega\gamma)^2 + 1} \right]. \end{aligned} \quad (3.11)$$

En RMS, les composantes en phase et hors phase sont :

$$\begin{cases} V_X^{RMS} = -\frac{4I_{RMS}^3 L R R'}{\pi^4 \kappa A} \frac{1}{(2\omega\gamma)^2 + 1} \\ V_Y^{RMS} = -\frac{4I_{RMS}^3 L R R'}{\pi^4 \kappa A} \frac{2\omega\gamma}{(2\omega\gamma)^2 + 1}. \end{cases} \quad (3.12)$$

Ce résultat évoque une phase qui varie avec la fréquence ou de manière équivalente une amplitude qui varie selon un terme en phase et un terme hors phase. Puisqu'il est difficile d'extraire convenablement le signal en phase à  $3\omega$  - considérant qu'il est profondément enfoui dans la différence de potentiel résultante du courant de chauffage à  $\omega$  et que le *lock-in* a de la difficulté à le filtrer - il est avantageux d'utiliser plutôt le signal hors phase pour effectuer l'analyse.

La deuxième méthode de résolution de l'équation (3.7) se fait avec la transformée de Fourier temporelle de l'équation différentielle, ce qui n'est pas une expansion au premier ordre en série de Fourier comme la méthode précédente. La distribution moyenne  $\tilde{T}$  de température dans le système tel que  $x \in [-L/2, L/2]$  est [45]

$$\tilde{T}(\omega, t) - T_0 = \left( \frac{RI_0^2}{2c_p \rho LA \omega_0} \right) \left\{ \left[ \frac{\sinh(\beta) - \sin(\beta)}{\beta(\cos(\beta) + \cosh(\beta))} \right] \sin(2\omega_0 t) + \left[ \frac{\sinh(\beta) + \sin(\beta)}{\beta(\cos(\beta) + \cosh(\beta))} - 1 \right] \cos(2\omega_0 t) \right\}, \quad (3.13)$$

où  $\beta = L\sqrt{\omega/\alpha}$ . Par le même traitement que pour la méthode précédente, on trouve la différence de potentiel en RMS,

$$\begin{cases} V_X^{RMS} = - \left( \frac{RR'I_0^3}{c_p \rho LA \omega_0} \right) \left[ \frac{\sinh(\beta) - \sin(\beta)}{\beta(\cos(\beta) + \cosh(\beta))} \right] \\ V_Y^{RMS} = \left( \frac{RR'I_0^3}{c_p \rho LA \omega_0} \right) \left[ \frac{\sinh(\beta) + \sin(\beta)}{\beta(\cos(\beta) + \cosh(\beta))} - 1 \right] \end{cases}. \quad (3.14)$$

L'avantage de la première solution est qu'elle est plus facile à utiliser concrètement pour comprendre le comportement du signal, alors que la deuxième a l'avantage d'être une solution exacte. Ainsi, pour les descriptions qualitatives, on se basera sur la solution par la première méthode, mais l'analyse de données sera réalisée par la solution exacte. La forme de chacun des signaux en phase et hors phase dans le cas des deux méthodes de résolution est présentée aux figures 3.4 et 3.5. Bien que les deux groupes de courbes aient des formes similaires, il apparaît clairement que les résultats obtenus diffèrent sensiblement lorsque l'on considère des fréquences plus élevées. En effet, comme résumé au tableau 3.1, la décroissance à haute fréquence suit différents régimes lorsque l'on regarde la composante en phase ou hors phase, ce qui explique le grand rapport entre les deux solutions en phase présentée à la figure 3.4. Ainsi, si les mesures ne sont réalisées qu'à hautes valeurs de  $\beta$  et que l'analyse n'est faite que sur la composante en phase du signal, la capacité calorifique du matériau risque d'être surévaluée. Pour cette raison, il est avantageux d'utiliser la solution exacte à l'équation de diffusion de chaleur pour mesurer les propriétés thermoélectriques des échantillons inspectés.

Tableau 3.1 – Ordre de décroissance du signal  $3\omega$  à haute fréquence pour les deux méthodes de résolution

	Série de Fourier	Transformée de Fourier
$V_X^{RMS}$	$\omega^{-2}$	$\omega^{-3/2}$
$V_Y^{RMS}$	$\omega^{-1}$	$\omega^{-1}$

On peut bien comprendre l'origine de la forme de ces courbes en décortiquant chacun des intervalles de fréquence. À très basse fréquence  $\beta \ll 1$ , la chaleur générée dans le domaine se disperse beaucoup plus rapidement que la fréquence à laquelle le courant électrique oscille.

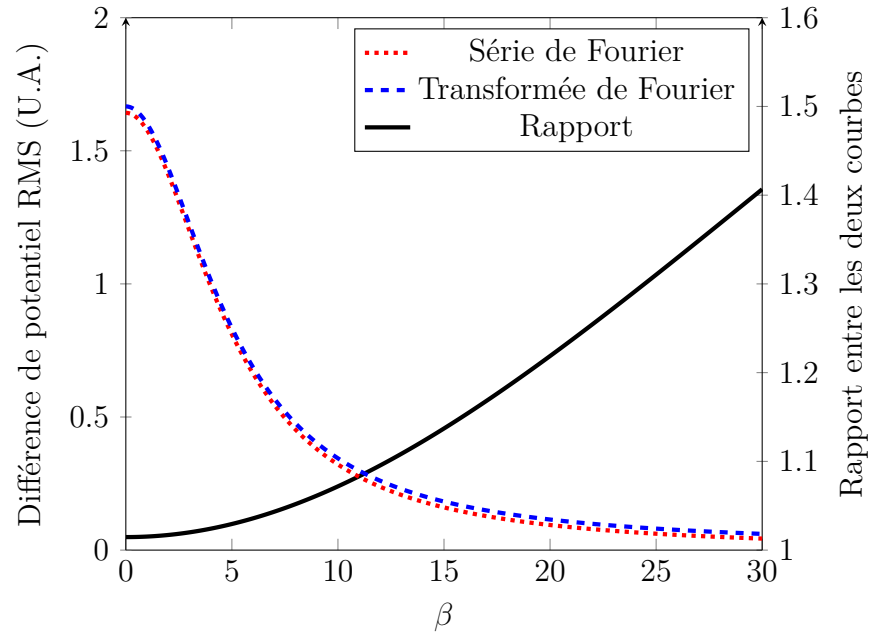


Figure 3.4 – Formes de la différence de potentiel en phase obtenue selon l’expansion en série et par transformée de Fourier. Les signaux sont présentés avec des constantes unitaires.

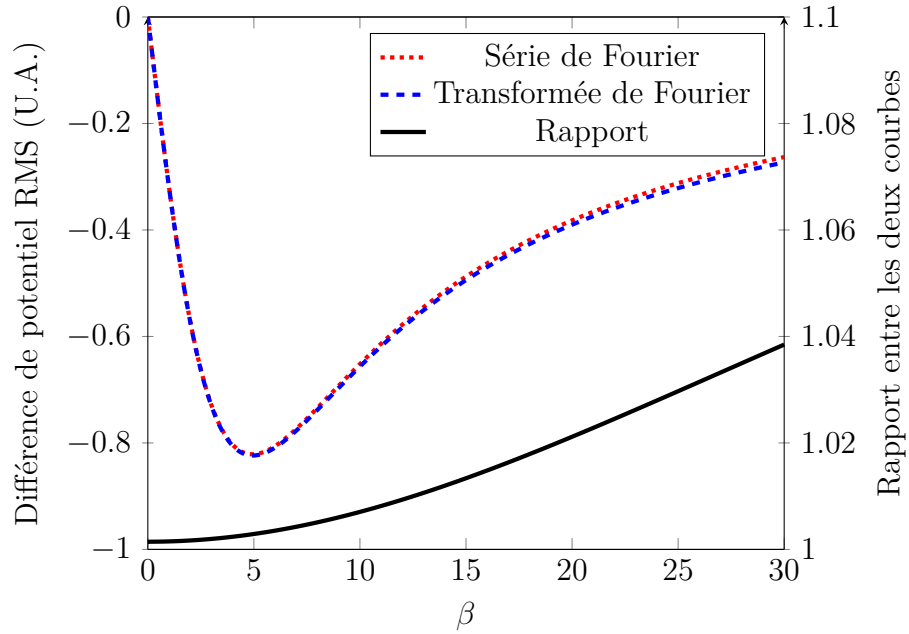


Figure 3.5 – Formes de la différence de potentiel hors phase obtenue selon l’expansion en série et par transformée de Fourier. Les signaux sont présentés avec des constantes unitaires.



Cette dispersion relativement rapide suggère alors que toute l'énergie générée dans le système est capable de s'évacuer par les extrémités et qu'il n'y a pas d'accumulation de chaleur dans le domaine. Puisque la variation de la température interne se fait en phase quasi-parfaite avec la fréquence du courant, cette partie est maximale. À la limite de fréquence nulle, la quantité de chaleur présente dans le domaine à un temps  $t$  est indépendante de la quantité retrouvée à un temps  $t - \Delta t$ .

Avec une augmentation de la fréquence de chauffage s'accompagne l'accumulation croissante de chaleur dans le domaine pendant une période. À une certaine valeur critique, l'énergie générée pendant une période d'oscillation se fait plus rapidement que ce que le système est capable d'évacuer, ce qui engendre un déphasage du signal. Un exemple numérique de ce déphasage et davantage de détails sur ce raisonnement sont présentés à l'annexe A. À toute fréquence, l'énergie générée dans le système pendant une période  $2\pi/\omega$  se calcule

$$P = \int_0^{2\pi/\omega} RI_0^2 \sin^2(\omega t) dt = \frac{\pi}{\omega}, \quad (3.15)$$

ce qui se traduit par une diminution du pouvoir de variation dans le système d'une manière inversement proportionnelle à la fréquence.

Il y a une fréquence critique  $\omega_{max}$  où le déphasage causé par l'accumulation de température se balance par la diminution de la chaleur qui est générée pendant une période. La fréquence à laquelle ce changement de régime survient peut être exploité pour s'affranchir de certaines difficultés expérimentales (bruit, faible amplitude, ...). La mesure de la conductivité thermique de certains matériaux est rendue difficile puisque la variation de sa résistance avec la température est très faible, ce qui limite grandement l'amplitude du signal  $3\omega$  qui peut être collecté. En sachant cependant que l'optimum absolu du signal hors phase est retrouvé numériquement à

$$\omega_{max} = \left( \frac{2.2245}{L} \right)^2 \alpha \quad (3.16)$$

et puisque  $\alpha = \kappa/c_p\rho$ , on peut aisément déterminer la conductivité thermique de l'échantillon à partir d'un signal qu'il serait difficile à mesurer.

Cette méthode est limitée par certaines hypothèses qui sont cruciales à la bonne évaluation des propriétés thermiques de l'échantillon. D'abord, la méthode assume que les perturbations sont linéaires à la différence de température interne par rapport à la température de référence. De manière générale, on assume qu'une différence inférieure à 1 K est suffisante pour avoir un signal convenable et qu'une différence supérieure à ce seuil engendrerait probablement

un comportement spectral non linéaire qui affecterait les mesures. Avec une connaissance *a priori* de la conductivité thermique du matériau, on peut utiliser l'équation (3.11) pour approximer un courant qui engendrerait une accumulation maximale de 1 K, qui serait

$$I_0^{max} = \sqrt{\frac{(1 \text{ K})\pi^3\kappa}{2LR}}. \quad (3.17)$$

Si au contraire aucune information approximative sur la conductivité thermique du matériau est disponible, on peut toujours estimer la différence de température interne du matériau en injectant un courant AC à très haute fréquence. Dans ces conditions, la composante AC du chauffage est négligeable par rapport à la composante DC et on peut supposer que la génération d'énergie est constante. En connaissant le coefficient de température du matériau et en estimant que la distribution de température dans le matériau est triangulaire (avec comme température centrale  $T_1$ ), on peut mesurer la résistance du matériau à un certain courant et approximer sa température en calculant que la résistance mesurée devrait être mesurée

$$R(T) = R_0 + \frac{dR}{dT} \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \left( \frac{T_1 - T_0}{L/2} x \right) dx = R_0 + \frac{dR}{dT} \left( \frac{T_1 - T_0}{2} \right). \quad (3.18)$$

Pour assurer une accumulation maximale de température de 1 K, on peut alors ajuster le courant pour que la résistance mesurée  $R$  soit telle que

$$R = R_0 + \frac{1}{2} \frac{dR}{dT}. \quad (3.19)$$

Cette méthode semble bien adaptée pour effectuer les mesures de conductivité thermique du phosphore noir. En plus de donner des résultats précis, l'erreur sur la puissance dissipée est bien moins importante puisqu'elle est faite directement avec le matériau plutôt qu'un instrument connexe. D'ailleurs, plusieurs articles [42, 43, 44, 45, 46] proposent des termes correctifs pour améliorer la précision de la mesure pour considérer, entre autres, des pertes par radiation ou convection.

Certains détails supplémentaires sur le signal hors phase de la méthode  $3\omega$  sont présentés à l'annexe D, particulièrement en ce qui a trait au ratio signal sur bruit dans l'hypothèse du bruit  $1/f$  et de certaines stratégies qui permettrait d'augmenter le signal mesuré par le lock-in.

### 3.4 Justification de la méthode choisie

Après avoir comparé les trois méthodes de mesure de conductivité thermique de matériaux, il apparaît que la méthode  $3\omega$  est la mieux adaptée pour caractériser le phosphore noir. Toutes les options proposées reposent sur la dissipation de chaleur dans le système pour générer un gradient de température, mais la précision sur cette puissance de la méthode  $3\omega$  est bien meilleure que pour les deux autres, puisque l'échantillon lui-même est utilisé comme élément chauffant, ce qui contraste avec les autres cas où la génération de chaleur est réalisée par un élément externe. Il est dans ce cas beaucoup plus difficile d'évaluer quelle fraction de l'énergie est effectivement diffusée à l'intérieur de l'échantillon analysé sans avoir à effectuer de calibration, alors que la méthode choisie ne présente pas ce problème.

La méthode  $3\omega$  n'offre cependant pas l'opportunité de mesurer le coefficient Seebeck de l'échantillon, contrairement à la méthode Harman. En effet, l'hypothèse de résolution suppose que les deux extrémités de l'échantillon sont à températures constantes et égales, ce qui empêche l'apparition d'une différence de potentiel. Une manière de s'affranchir de cet inconvénient serait de modéliser l'échantillon pour le mettre sous une forme de jonction entre le matériau étudié et un matériau de référence. En chauffant selon une certaine fréquence, on génère un signal à  $2\omega$  en plus des différences de potentiel à  $1\omega$  et  $3\omega$ . Adapter un modèle théorique à cette nouvelle configuration représente cependant un défi et il est tout de même nécessaire de bien connaître les propriétés thermoélectriques du matériau de référence, ce qui ajoute une imprécision supplémentaire sur les mesures.

Pour cet ensemble de raisons, la méthode utilisée pour mesurer la conductivité thermique du phosphore noir sera la méthode  $3\omega$ .

## CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Ce chapitre expose la méthodologie adoptée pour mesurer les propriétés thermoélectriques d'un échantillon de phosphore noir. La première section détaille la méthode utilisée pour mesurer la conductivité thermique, la seconde la conductivité électrique du phosphore noir et la troisième présente la stratégie visée pour mesurer le coefficient Seebeck du même échantillon.

L'échantillon de phosphore noir caractérisé par cette méthodologie a été extrait d'un morceau polycristallin provenant de Smart Elements. La pureté rapportée par le fournisseur est de 99.998%.

### 4.1 Conductivité thermique

Pour mesurer la conductivité thermique du phosphore noir, la méthode  $3\omega$  a été choisie. En plus d'être une méthode précise, elle est bien applicable aux échantillons de phosphore noir et elle permet de mesurer simultanément la capacité calorifique et la diffusivité thermique.

#### 4.1.1 Montage physique

Un schéma explicite de chacune des parties du porte-échantillon est présenté à la figure 4.1. La base du montage expérimental est une plaquette de plastique utilisée en électronique. Elle a été choisie puisqu'elle est facile à monter et à démonter d'un connecteur ; un réceptacle permanent pouvait donc être soudé dans un cryostat, le changement d'échantillon se faisait rapidement et la réutilisation sur l'autre montage du même échantillon était possible. Sur cette base deux plaquettes de cuivre sont collées, à une distance de 0.8 mm l'une de l'autre. Sur chacune de ces plaques sont soudés deux fils pour effectuer le contact électrique avec le système de mesure. L'échantillon de phosphore noir est ensuite déposé en suspension entre les deux contacts de cuivre et un colloïde d'argent (Ted Pella, Inc.) est déposé sur les deux extrémités de l'échantillon pour assurer à la fois de bons contacts électriques et thermiques avec les supports de cuivre. Le colloïde d'argent est laissé sécher pendant 24 heures pour assurer une évaporation complète du solvant.

Le courant de chauffage est injecté dans le système via  $I_{in}$  et est rejeté via  $I_{out}$ , de sorte que le courant circule sur la moitié d'un contact, puis dans l'échantillon et finalement dans la moitié opposée de l'autre contact. L'injection et le rejet se font selon des soudures qui sont séparées spatialement par l'échantillon pour assurer une certaine uniformité de chauffage au sein de l'échantillon ; un courant circulant par exemple de  $I_{in}$  à  $V^+$  pourrait inciter la densité de

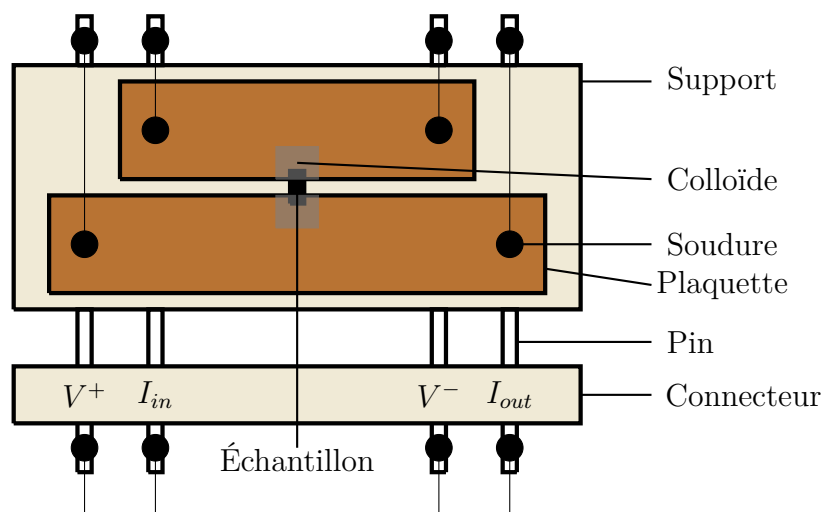


Figure 4.1 – Schéma du porte échantillon du montage  $3\omega$ . L'échantillon de phosphore noir est suspendu entre deux plaquettes de cuivre qui sont reliées électriquement au système de mesure.

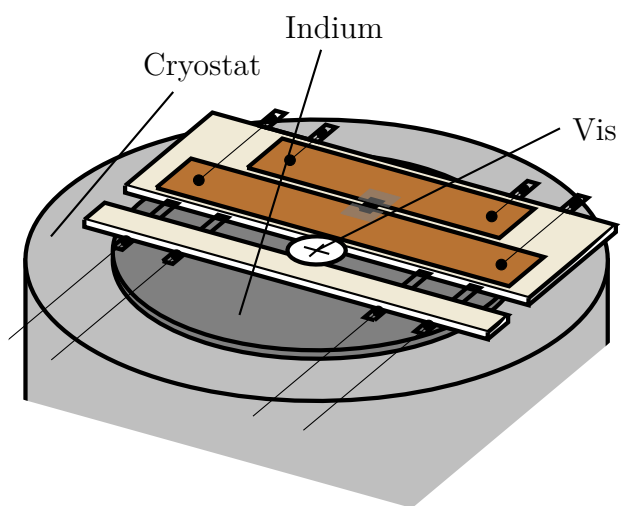


Figure 4.2 – Schéma du porte-échantillon sur la colonne du cryostat. Une disquette d'indium est contrainte entre le porte-échantillon et la colonne du cryostat.

flux de courant à être plus prononcée du côté gauche que du côté droit, engendrant ainsi une non-uniformité de chauffage dans la section de l'échantillon, ce qui invaliderait l'hypothèse de la diffusion en une dimension. On limite ainsi les incertitudes en adoptant ce courant croisé. De manière similaire la différence de potentiel est mesurée en mode croisé pour maximiser l'asymétrie du système.

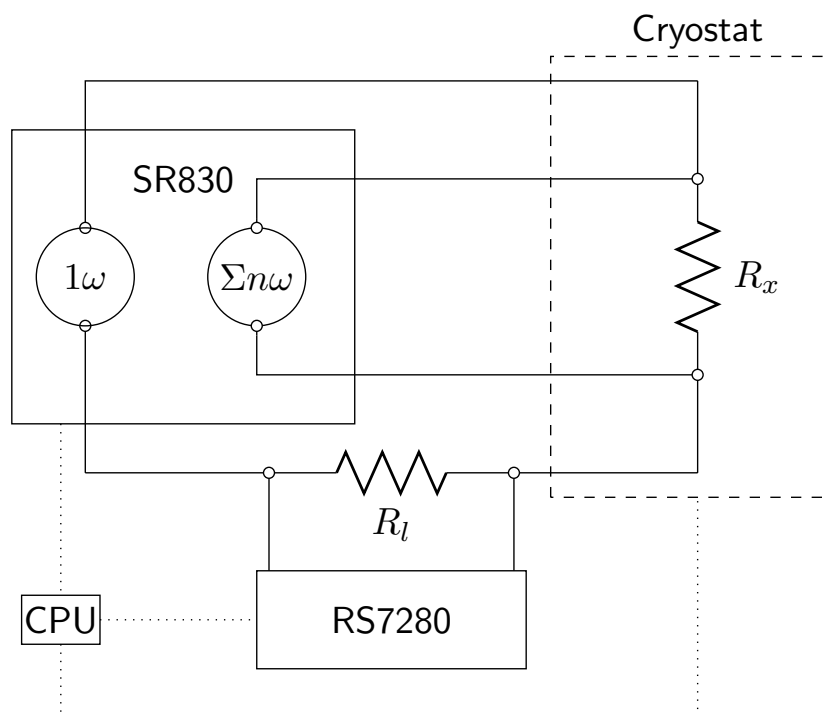


Figure 4.3 – Schéma du montage  $3\omega$ . Un lock-in principal (SR830) excite la résistance de référence  $R_l$  - dont la différence de potentiel est mesurée à l'aide d'un deuxième lock-in RS7280 - et l'échantillon  $R_x$ , aux bornes duquel est mesurée la différence de potentiel à  $1\omega$  et  $3\omega$  par le lock-in principal.

L'échantillon est monté sur le porte-échantillon qui est lui-même fixé au haut de la colonne du cryostat. Une disquette d'indium de 0.4 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre est contrainte par une vis entre le porte-échantillon et la colonne du cryostat pour faciliter le contact thermique entre les deux appareils. Cet arrangement est affiché au schéma 4.2. Le cryostat est maintenu sous vide à une pression en-deçà de  $6 \times 10^{-6}$  mbar. Au sommet du cryostat sont visés une RTD et un élément chauffant qui sont tous les deux utilisés par un

contrôleur de température cryogénique Lakeshore 335.

Le schéma électrique du système d'acquisition est affiché à la figure 4.3. Le lock-in SR830 applique une tension à  $1\omega$  en série à une résistance de référence  $R_l$  de  $1\ \Omega$  et à l'échantillon  $R_x$ . La différence de potentiel aux bornes de la référence est mesurée par le deuxième lock-in RS7280 et convertie en courant par la relation de proportionnalité ; celle aux bornes de l'échantillon est mesurée par le SR830 et filtré par ce même lock-in pour extraire le signal à  $1\omega$  et à  $3\omega$ . Le lock-in d'excitation est réglé à une pente de filtrage de  $-24\ \text{dB/oct}$  et la constante de temps est variée selon la fréquence d'excitation : au-delà de 10 Hz, 30 s secondes, entre 3 et 10 Hz, 100 s, et en-deçà de 3 Hz, 300 s.

#### 4.1.2 LabView

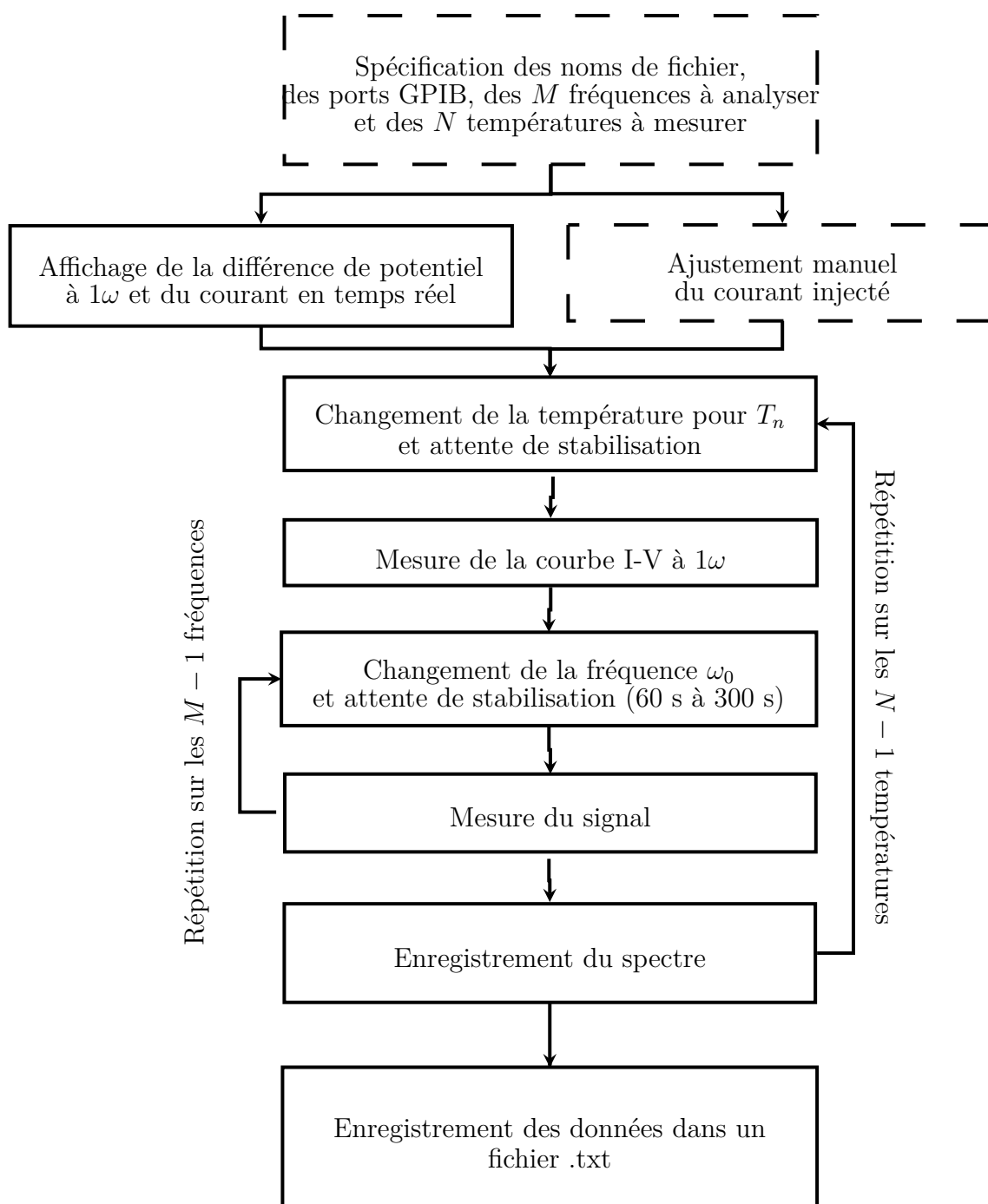
La routine LabView conçue spécifiquement pour ce projet a été développée dans l'optique d'être assez versatile pour pouvoir réaliser de longues mesures sans intervention humaine ; le système peut alors être laissé à lui seul pendant ces mesures, qui peuvent prendre jusqu'à 72h selon les paramètres.

On spécifie d'abord à la routine le nom des fichiers à enregistrer et l'adresse GPIB des instruments et on lui demande de s'y connecter. La page affiche alors en temps réel la différence de potentiel mesurée à  $1\omega$  entre  $V^+$  et  $V^-$ . En ayant une estimation préliminaire des propriétés thermiques de l'échantillon, on peut ajuster le courant injecté pour assurer une élévation de température suffisante pour obtenir un signal se démarquant du bruit à  $3\omega$  tout en évitant que l'accumulation de chaleur n'affecte ni la précision de la mesure ni la constance supposée des propriétés thermoélectriques. Le système d'acquisition fait alors toutes les transitions automatiquement, mesurant d'abord à une température toutes les fréquences spécifiées, puis changeant cette température pour une autre jusqu'à ce que l'ensemble des températures spécifiées soit faite. Un schéma-bloc de la routine adoptée par LabView est présentée au schéma 4.4 et l'interface du *Virtual Instrument*, à la figure 4.5.

#### 4.1.3 Traitement numérique

La routine LabView fait l'acquisition des mesures de différence de potentiel faites par les lock-in et de la température par le contrôleur Lakeshore et les enregistre sous un format ASCII. Ce fichier est alors importé dans Matlab et la courbe est ajustée à l'équation (3.14).

Si le coefficient de résistance en température est connu, les degrés de liberté de l'ajustement sont la capacité calorifique, la diffusivité thermique et une composante DC pour comprendre l'effet du bruit sur la mesure. Si ce coefficient n'est pas connu, on ajuste un facteur multipli-

Figure 4.4 – Diagramme-bloc de la routine de mesure  $3\omega$ .



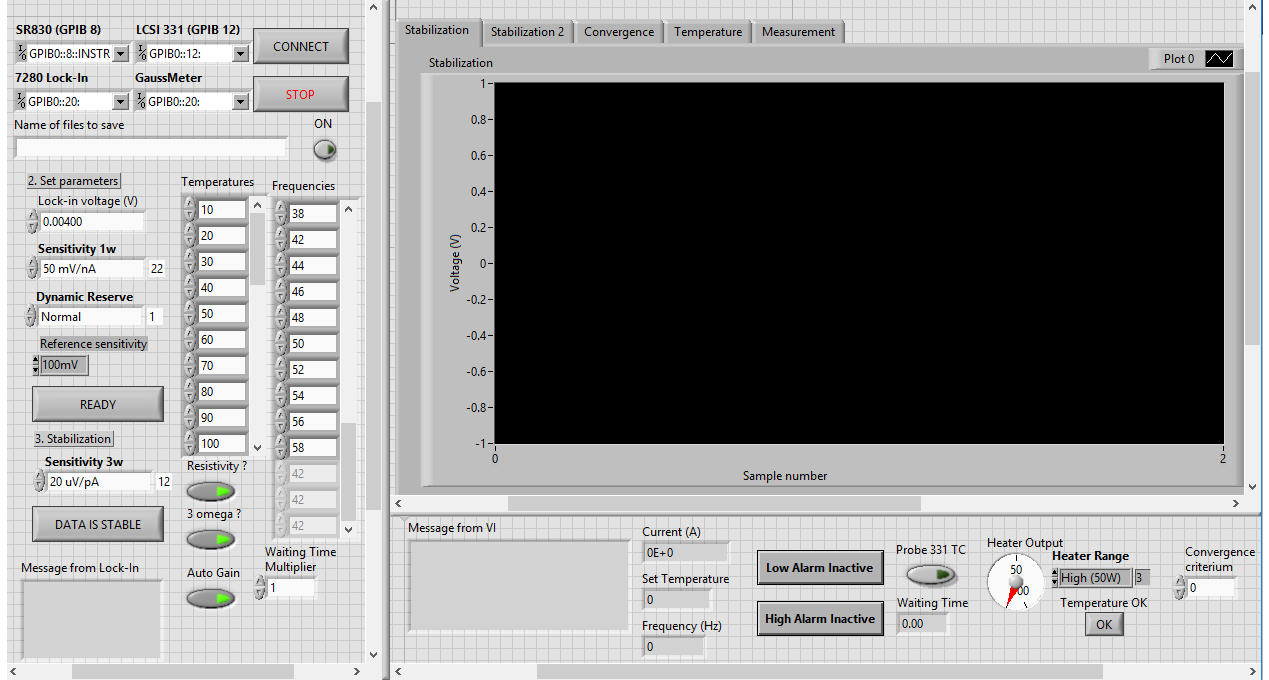


Figure 4.5 – Interface du VI Labview utilisé pour faire les mesures à  $3\omega$ .

catif  $R'/c_p\rho$ , la diffusivité thermique et une composante DC.

Si le signal est très faible, le lock-in risque d'avoir de la difficulté à filtrer le bruit en  $1/f$  de la différence de potentiel due à la variation de résistance. Dans ce cas, on ne recherche que la fréquence à laquelle le maximum du spectre est atteint et on associe cette fréquence à la diffusivité thermique selon l'équation (3.16).

## 4.2 Conductivité électrique

La méthode adoptée pour mesurer la conductivité électrique est conventionnelle, c'est-à-dire que l'on injecte un courant dans le système et on mesure la différence de potentiel développée entre les bornes de l'échantillon, sous la forme d'une mesure quatre pointes. Pour le présent système de mesure, deux méthodes étaient envisageables pour extraire la courbe I-V de l'échantillon : soit le voltage était appliqué par une source DC (une source de courant Keithley 2400) ou par une source AC (un lock-in comme celui déjà utilisé dans le système  $3\omega$ ). La source DC a l'avantage de mesurer directement la résistance de l'échantillon, alors que la source AC mesure l'impédance - et peut donc comprendre une certaine partie qui déphase le signal. D'un point de vue pratique, la source AC est davantage appréciable puisqu'elle est déjà utilisée dans la mesure à  $3\omega$ .

Pour extraire la conductivité électrique de l'échantillon, on effectue en parallèle avec la mesure à  $3\omega$  une mesure à  $1\omega$  à 20 Hz où le voltage appliqué par le lock-in est varié plutôt que la fréquence. Ces données sont enregistrées sous format ASCII par LabView, importées dans Matlab et une régression linéaire y est ajustée pour déterminer la résistance de l'échantillon.

Pour s'assurer que le choix d'une source AC était justifié, j'ai vérifié que la résistance mesurée de l'échantillon ne variait pas de manière significative avec la fréquence. Effectivement, les effets de déphasage - capacitifs ou inductifs - comportent tous les deux une dépendance proportionnelle ou inversement proportionnelle avec la fréquence. Une bonne stabilité spectrale à basse fréquence signifie donc que les effets de capacité parasite sont négligeables. Je juge cependant qu'il faut rester prudent avec les mesures de résistance AC, puisqu'un mauvais contact avec un échantillon peut facilement causer un déphasage indésirable et fausser les mesures.

La conversion vers une conductivité électrique se fait finalement en pondérant la résistance mesurée par les dimensions de l'échantillon, qui sont mesurées soit au Vernier soit au DEK-TAK, selon la difficulté avec laquelle la mesure peut être faite manuellement.

### 4.3 Coefficient Seebeck

La méthode la plus simple pour mesurer le coefficient Seebeck a été choisie, puisqu'elle donne facilement de bons résultats. Cette section détaille la stratégie et les efforts qui ont été fournis pour l'exploiter.

#### 4.3.1 Présentation de la méthode

Très simplement, lorsqu'un gradient de température est appliqué sur un matériau possédant des propriétés thermoélectriques, un gradient de potentiel électrochimique se forme également. On peut ainsi directement mesurer le coefficient Seebeck du matériau, qui est le rapport entre le gradient électrochimique formé  $\nabla V$  et le gradient thermique appliqué  $\nabla T$ .

Il est cependant primordial dans ce contexte de tenir compte de la nature des contacts sur l'échantillon, puisque ceux-ci peuvent également contribuer au gradient de potentiel électrochimique formé. De manière effective, si on considère que la région de haute température se trouve à l'extrémité de l'échantillon à analyser et que l'instrument de mesure est bien thermalisé, la différence de potentiel mesurée sera

$$\Delta V = S_{contact}(T^+ - T^-) + S_{sample}(T^- - T^+) = (S_{contact} - S_{sample})\Delta T, \quad (4.1)$$

où  $S_{contact}$  représente le coefficient Seebeck du contact et  $S_{sample}$ , celui de l'échantillon. Le rapport entre les deux gradients est donc une mesure de coefficient Seebeck relative de l'échantillon par rapport à celui du matériau constituant les contacts. Pour la plupart des matériaux thermoélectriques, cette mesure relative n'est pas handicapante considérant que l'amplitude de leur coefficient Seebeck est de manière générale beaucoup plus élevée (au-delà de  $100 \mu\text{V/K}$ ) que celui des contacts, qui sont généralement des métaux (de l'ordre du  $\mu\text{V/K}$ ).

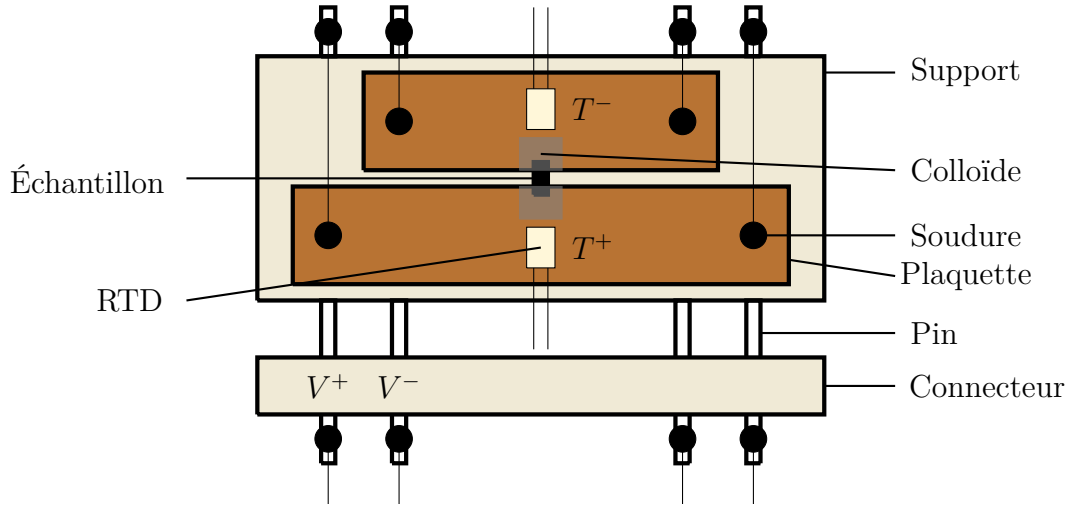


Figure 4.6 – Schéma du montage Seebeck. Un contact de cuivre est chauffée et les gradients de température et de potentiel sont mesurés.

### 4.3.2 Montage expérimental

Le même porte-échantillon que celui utilisé par la méthode  $3\omega$  est exploité pour mesurer le coefficient Seebeck de l'échantillon, mais comme l'illustre la figure 4.6 certains ajouts sont faits. À chaque extrémité de l'échantillon sont placés deux RTD. Près de la RTD  $T^+$  une pointe de fer à souder est déposée pour augmenter la température d'un côté de l'échantillon. La résistance des RTDs et la différence de potentiel entre  $V^+$  et  $V^-$  sont alors mesurées par LabView aussi rapidement que possible.

Il a été observé que si la proximité thermique entre les senseurs de température et l'échantillon était élevée, il apparaissait dans la courbe  $\Delta V - T$  une certaine hystérésie entre le réchauffement et le refroidissement du système, qui est dû à un délais de transfert de chaleur entre le contact de cuivre et la résistance. Il est donc aisé de vérifier la qualité de la lecture de température en faisant une mesure test pour confirmer l'absence d'hystérésie. Aussi, si les contacts thermiques ne sont pas optimaux, on observera pendant la phase de refroidissement que la décroissance en température de chaque côté de l'échantillon ne se fera pas

conjointement.

### 4.3.3 Traitement numérique

La routine LabView conçue pour cette mesure fait aussi rapidement que possible l'acquisition des mesures sur tous les appareils, à savoir la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon et la résistance de chacune des RTD.

Les résistances des RTD sont alors converties en températures selon la courbe de calibration offerte par le fabricant. On calcule alors la différence entre ces deux températures et on ajuste une courbe linéaire à la différence de potentiel mesurée versus la différence de température.

Ce chapitre a présenté l'ensemble des stratégies adoptées pour mesurer chacune des propriétés thermoélectriques du phosphore noir en détaillant les montages physiques qui ont été mis sur pied et le protocole de chacune des étapes. Le chapitre suivant contient l'étape de validation de la méthode  $3\omega$  sur un échantillon de nickel ainsi que les résultats des mesures des propriétés thermoélectriques du phosphore noir.

## CHAPITRE 5 RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux qui ont été obtenus sur le phosphore noir. La première partie comprend les mesures qui ont été réalisées pour valider la méthode  $3\omega$  ainsi que celles utilisées pour caractériser le phosphore noir. La seconde partie contient les résultats des mesures de conductivité électrique et la troisième, ceux associés au coefficient Seebeck. La dernière partie détaille le comportement des différentes propriétés thermoélectriques du phosphore noir selon différents dopages  $n$  et  $p$  et discute de l'effet de la température sur le coefficient  $ZT$ .

### 5.1 Conductivité thermique

Pour mesurer la conductivité thermique du phosphore noir, le bon fonctionnement du système de mesure a été validé en analysant un fil de nickel, dont les résultats sont présentés à la première sous-section. La suivante présente les résultats qui ont été récoltés sur le phosphore noir

#### 5.1.1 Validation du montage sur un fil de nickel

La méthode  $3\omega$  a été appliquée à un fil de nickel de  $100\ \mu\text{m}$  de diamètre provenant de Alfa Aesar, classifié par une pureté de 99.994%. La longueur utilisée pour la validation était de 18 mm. Contrairement au phosphore noir, cet échantillon a un coefficient de température important, ce qui permet de mesurer une forte différence de potentiel. Ce coefficient a été indirectement rapporté par Ho comme valant  $5.56 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$  [47]. Cette distinction fait en sorte que l'on peut utiliser l'équation (3.14) dans son entièreté pour extraire des mesures la capacité calorifique, la diffusivité et la conductivité thermique du nickel.

L'échantillon a été monté sur un porte-échantillon similaire à celui présenté à la figure 4.3, hormis que le fil de nickel était soudé sur les quatre pins du support et que la circulation du courant se faisait entre les deux extrémités alors que la différence de potentiel était mesurée entre les deux bornes intermédiaires.

Les résultats expérimentaux présentés à la figure 5.1 ont été ajustés à l'équation (3.14). Contrairement à ce qui est attendu, les mesures semblent indiquer que la différence de potentiel ne tend pas vers 0 lorsque la fréquence devient très grande. Nous croyons que cet artéfact provient d'un bruit de filtrage. Puisque le signal est toujours récolté à  $3\omega$ , donc à 1.58 octave de la fréquence d'excitation et que le lock-in est configuré à une réserve dynamique de

-24 dB/oct, le signal à  $1\omega$  environnant le mV, il reste un résidu de filtrage dont l’amplitude est légèrement sous le  $\mu\text{V}$ . On peut cependant s’affranchir de ce résidu en additionnant à l’équation une valeur indépendante de la fréquence.

Malgré la propreté du signal, nous avons quand même choisi d’ajuster la courbe uniquement sur le signal hors phase, puisque intrinsèquement celui-ci devrait être moins bruité par le signal à  $1\omega$  (voir annexe D). Les paramètres qui permettent d’ajuster l’équation théorique aux résultats expérimentaux sont colligés au tableau 5.1. Les écarts constatés par rapport aux valeurs retrouvées dans la littérature sont cohérentes, considérant la simplicité d’implémentation de la méthode. Il est important de se rappeler que la solution analytique ne met en jeu que la diffusivité thermique et la capacité calorifique du matériau ; la conductivité thermique calculée découle de l’évaluation des deux autres valeurs.

On peut dénoter comme source d’erreur l’incertitude sur la longueur de l’échantillon, qui engendre un erreur sur la diffusivité thermique et la capacité calorifique, ainsi que celle sur le coefficient de température qui affecte également  $c_p\rho$ . Une meilleure calibration de la résistance avec la température autour du point de référence aurait aussi pu améliorer la précision de ce coefficient.

Tableau 5.1 – Résultats expérimentaux de l’analyse à  $3\omega$  sur le nickel.

Propriété	Valeur exp.	Littérature	Écart	Source
Capacité calorifique	4.27 J/(g · K)	3.95 J/(cm <sup>3</sup> · K)	8.1 %	[48]
Diffusivité thermique	21.71 mm <sup>2</sup> /s	22.96 mm <sup>2</sup> /s	5.4 %	-
Conductivité thermique	92.8 W/(K · m)	94.1 W/(K · m)	1.4 %	[49]

Nous avons profité des fonctionnalités du cryostat pour mesurer les propriétés thermiques et électriques du nickel sur une plage étendue de température pour vérifier si le système pouvait se rendre jusqu’au plus basses températures. L’ensemble des valeurs mesurées sont présentées à l’ensemble de figures 5.2, dont les valeurs de conductivité thermique et de capacité calorifique extraites de la littérature sont tirées de Ekin [50] et de conductivité électrique, du CRC [48]. Les mesures expérimentales semblent bien reproduire les valeurs retrouvées dans la littérature, bien que certaines disparités soient apparentes. Les conductivités rapportées sont plus élevées que celles mesurées, mais ceci est probablement dû à la différence de pureté entre l’échantillon et celle offerte par Ekin [50], qui provient d’un échantillon du Bureau national des standards des États-Unis. Quant à la capacité calorifique, elle est légèrement sous-estimée, mais cette erreur pourrait être attribuée à l’incertitude sur le coefficient en température. Somme toute, la similarité entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux retrouvés dans la littérature est suffisante pour affirmer que le système de mesure peut

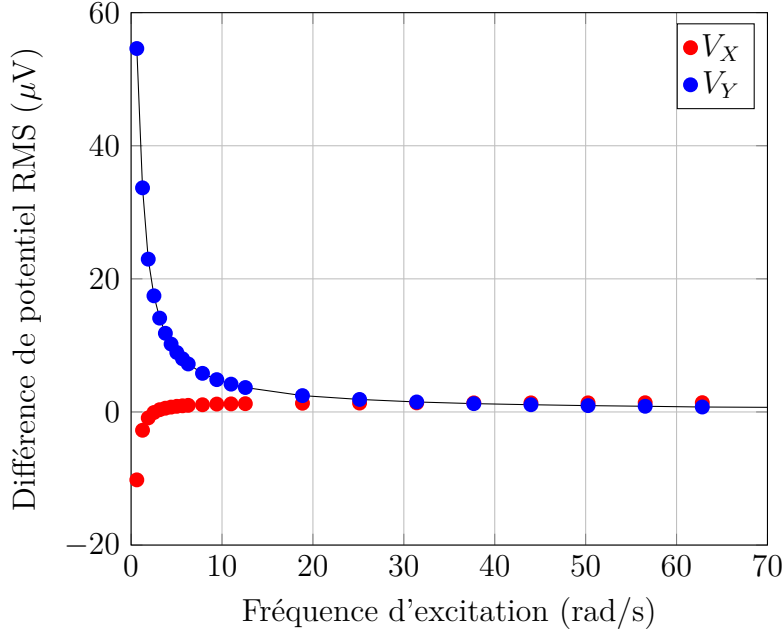


Figure 5.1 – Spectre du signal de la méthode  $3\omega$  sur un fil de nickel.

évaluer la conductivité thermique, la capacité calorifique et la conductivité électrique d'un échantillon qui peut être mis en forme à une dimension, si son coefficient de variation en température est assez important.

### 5.1.2 Mesure sur un échantillon de phosphore noir

L'échantillon de phosphore noir a été monté dans la configuration détaillée à la section 4.1.1. La longueur effective de l'échantillon de phosphore noir entre les contacts électriques était de 0.8 mm.

Suivant la mesure effectuée en  $3\omega$  pour le phosphore noir, la conductivité thermique a été déterminée suivant la loi régissant le signal hors phase à la troisième harmonique de l'excitation fondamentale. Les résultats bruts à 300 K sont présentés aux figures 5.3 et 5.4 pour une amplitude RMS de courant de 5.1 mA.

Le spectre du signal en phase de la figure 5.3 comporte une importante composante d'environ 300  $\mu\text{V}$  à haute fréquence qui ne devrait pas être présente, comme il a été discuté au chapitre 3. À ce courant d'excitation, la différence de potentiel mesurée à  $1\omega$  est de 248 mV, ce qui s'associe à une efficacité de filtrage de -29 dB du lock-in. Puisque la variation de signal n'est pas très importante par rapport à la composante indépendante de la fréquence, le signal en phase n'est pas utilisé pour identifier la diffusivité thermique du matériau.

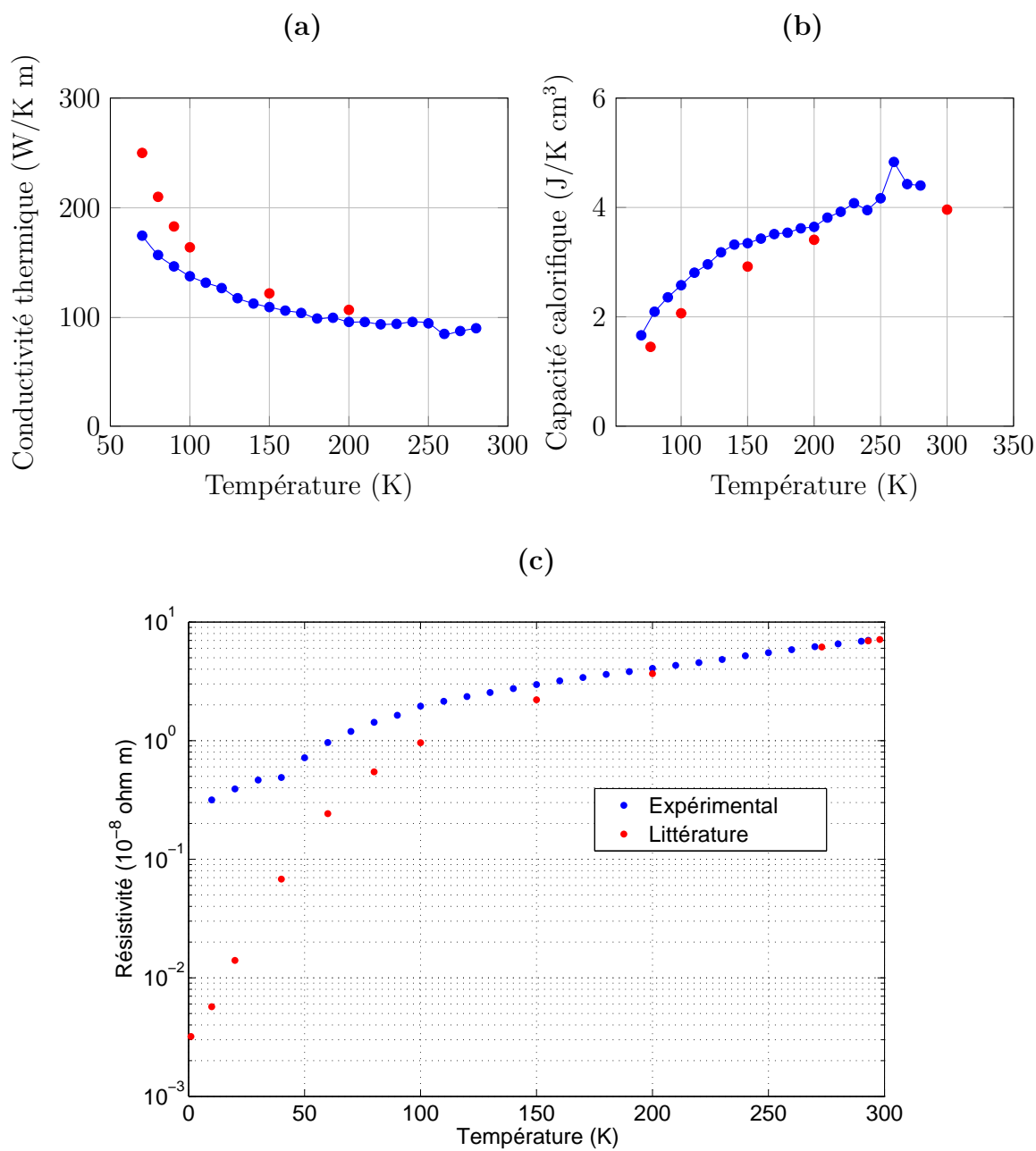


Figure 5.2 – Propriétés thermiques et électriques expérimentales du nickel entre 50 K et 300 K et comparaison avec la littérature. (a) Conductivité thermique. (b) Capacité calorifique. (c) Résistivité électrique.



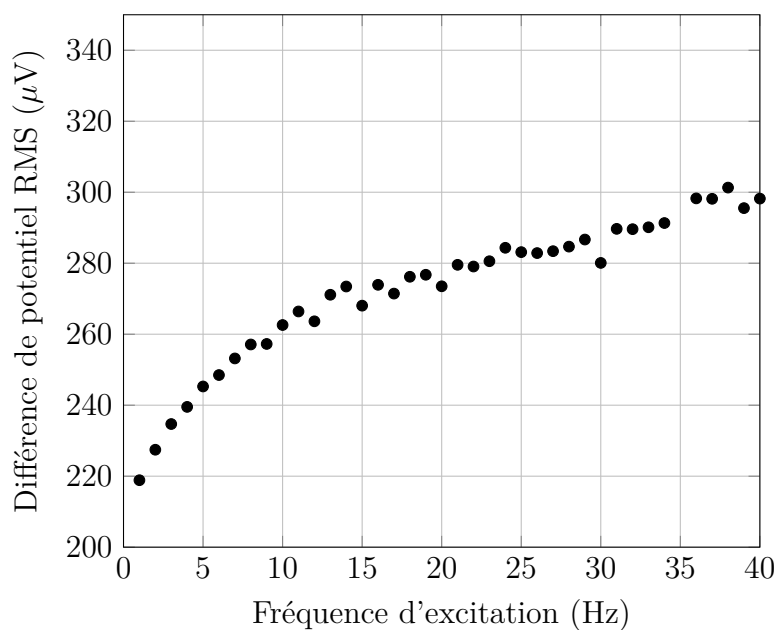


Figure 5.3 – Spectre du signal en phase de la méthode  $3\omega$  appliquée sur le phosphore noir à 300 K.

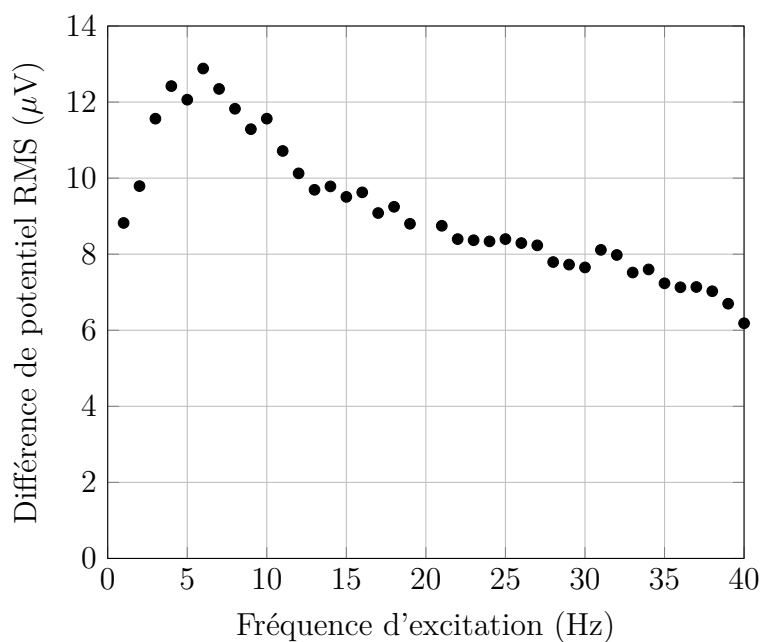


Figure 5.4 – Spectre du signal hors phase de la méthode  $3\omega$  appliquée sur le phosphore noir à 300 K.

Tel que prévu, le spectre en fréquence hors phase de la figure 5.4 présente une valeur maximale de différence de potentiel à laquelle peut être associée une diffusivité thermique. La fréquence à laquelle le signal est le plus fort étant à  $(7 \pm 0.5)$  Hz, on admet alors que la diffusivité thermique de l'échantillon de phosphore noir est  $(5.7 \pm 0.4)$  mm<sup>2</sup>/s, vis à vis de la valeur de 5.376 mm<sup>2</sup>/s qui serait attendue du rapport de la conductivité thermique et de la capacité calorifique du tableau 1.1. En pondérant par la capacité calorifique de 1.86 J/(K·cm<sup>3</sup>) selon la définition de la diffusivité thermique de l'équation (2.36), on calcule une conductivité thermique de  $(10.6 \pm 0.7)$  W/(K·m), qui est près de la valeur de 10 W/(K·m) obtenue par Glen [16].

On observe un comportement étrange dans la solution de la différence de potentiel hors phase de la méthode  $3\omega$ . En effet, l'équation  $V_Y^{RMS}$  de (3.14) pour de grandes valeurs de  $\beta$  suit une loi  $\sim 1/\omega^2$ , ce qui ne semble pas être le cas avec les résultats présentés à la figure 5.4. Ceci peut être attribué à un bruit que le lock-in se retrouve incapable d'éliminer à plus haute fréquence. Cette tendance inattendue mériterait de plus profondes investigations. Par contre, les fréquences où les résultats dérogent à la loi se trouvent loin du maximum du spectre ; on peut alors avoir une certaine confiance en cette mesure.

## 5.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique du phosphore noir est extraite des mesures faites dans le système  $3\omega$  à une fréquence de référence. La mesure est réalisée à basse fréquence afin d'assurer de ne pas mesurer une impédance plutôt qu'une résistance. En déterminant la pente de la courbe I-V de l'échantillon de phosphore noir, dont les résultats sont présentés à la figure 5.6, on peut extraire la conductance électrique de l'échantillon de référence. En ajustant une droite aux résultats, on détermine qu'il possède une conductance électrique de 20.59 mS.

La section de l'échantillon a été déduite d'une mesure fait par DEKTAK au-travers de sa largeur au-dessus d'un des contacts. Le profil de mesure est présenté à la figure 5.5. On observait au microscope que l'échantillon semblait avoir subi une délamination lors des manipulations, ce qui a causé un glissement des couches les unes par rapport aux autres. Les résultats de mesure de hauteur par DEKTAK corroborent cette observation en affichant une forme clairement parallépipédique du côté gauche. La forme irrégulière du côté droit pourrait être causé par une mauvaise réponse de la pointe de mesure, qui n'est pas adaptée à des sauts de hauteur importants. Dans ces conditions, on peut calculer dans l'hypothèse des couches glissées les unes par rapport aux autres que la section de l'échantillon est de 0.21 mm<sup>2</sup>, alors qu'en incluant la zone d'ombre la section est plutôt de 0.27 mm<sup>2</sup>. On admettra donc que la section de l'échantillon est de  $(0.24 \pm 0.03)$  mm<sup>2</sup>. La mesure quantifie directement la hauteur

de l'échantillon à 0.41 mm, d'où on déduit une largeur de  $(0.58 \pm 0.08)$  mm.

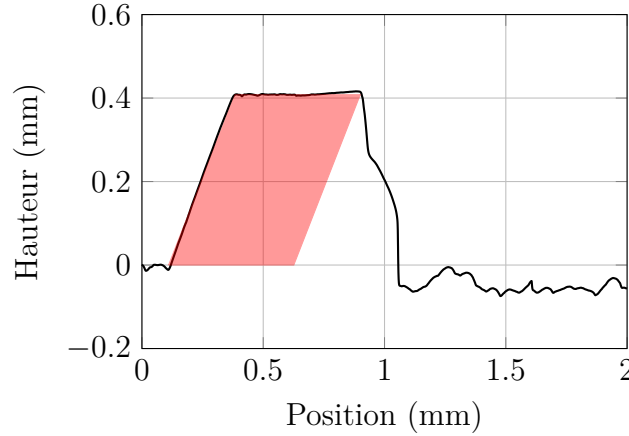


Figure 5.5 – Profil DEKTAK selon la largeur de l'échantillon de phosphore noir. Le parallélogramme rouge représente la forme qu'aurait l'échantillon si l'hypothèse du glissement des couches est vérifiée.

En pondérant la mesure de conductance électrique par la distance entre les contacts de 0.8 mm et la section de  $(0.24 \pm 0.03)$  mm<sup>2</sup>, on admet que la conductivité électrique du phosphore noir à 294 K est  $(69 \pm 9)$  S/m, qui s'approche de la valeur rapportée de 67 S/m par Keyes [15].

Puisque l'échantillon de phosphore noir était sur le porte-échantillon du cryostat, sa résistance a pu être mesurée entre 250 K et 290 K. Les résultats de ces mesures convertis en conductivité électrique par la pondération avec les dimensions de l'échantillon sont affichés à la figure 5.7 et confirme l'hypothèse selon laquelle le signal est très faible à la température pièce parce que la résistance change très peu avec la température. C'est pour cette raison qu'il est difficile d'extraire convenablement la conductivité thermique de ce semi-conducteur dans ces conditions expérimentales. On pourrait néanmoins s'affranchir de cette difficulté en étudiant un échantillon de taille réduite, comme discuté en annexe D.

### 5.3 Coefficient Seebeck

Comme expliqué à la section 4, une extrémité de l'échantillon a été chauffée et la température de chaque côté de l'échantillon ainsi que la différence de potentiel entre ces deux bornes ont été mesurées. Les données brutes sont présentées à la figure 5.8. La relation entre la différence de température et la différence de potentiel est présentée à la figure 5.9.

On remarque particulièrement que la relation entre la différence de potentiel mesurée et le gradient de température appliqué est très linéaire, ce qui suggère que le coefficient Seebeck

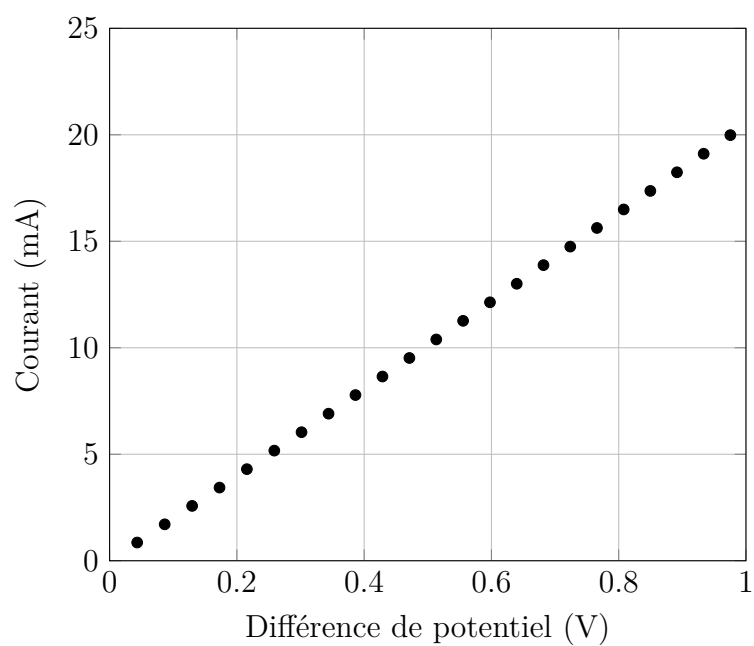


Figure 5.6 – Courbe I-V du phosphore noir à 294 K.

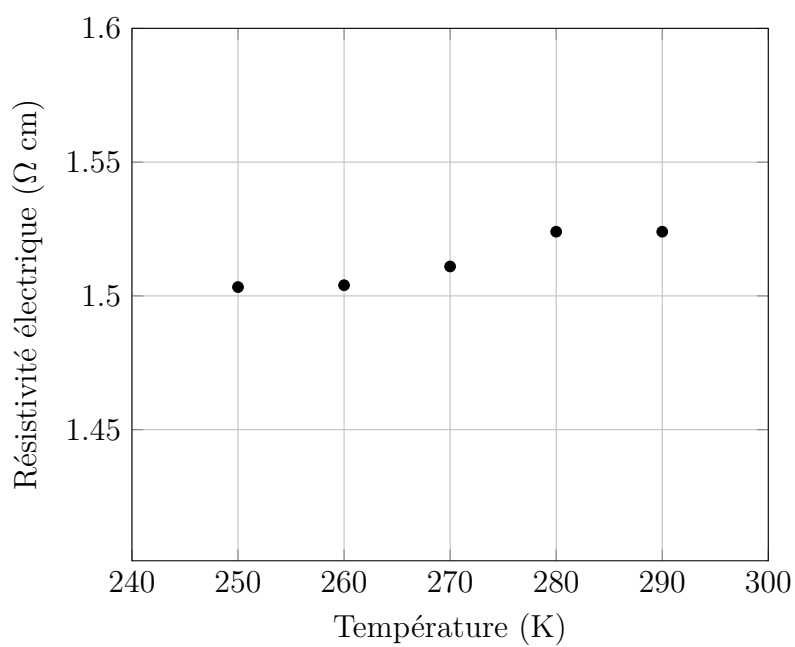


Figure 5.7 – Résistivité électrique de l'échantillon de phosphore noir à différentes températures.

du phosphore noir ne change pas de manière significative entre 293 K et 333 K (cette dernière température étant la plus élevée atteinte par cette expérience). La faible hystérésis pourrait être expliquée par une différence de qualité de contact thermique entre les RTDs et les extrémités de l'échantillon de phosphore noir.

En y ajustant une droite, on détermine que le coefficient Seebeck de cet échantillon de phosphore noir vaut  $250 \mu\text{V/K}$ . Cette valeur est sensiblement différent de la valeur de  $335 \mu\text{V/K}$  rapportée par Flores et al [14] pour un échantillon sans dopage à température ambiante. En plus de ne pas considérer la contribution des contacts de cuivre à la différence de potentiel (qui ont eux aussi un coefficient Seebeck, bien que faible par rapport au semi-conducteur), on peut attribuer cet important écart à la présence d'impuretés soit dans notre échantillon, soit dans le leur, qui affecterait le coefficient Seebeck du phosphore noir intrinsèque, tel que discuté à la section 2.6.

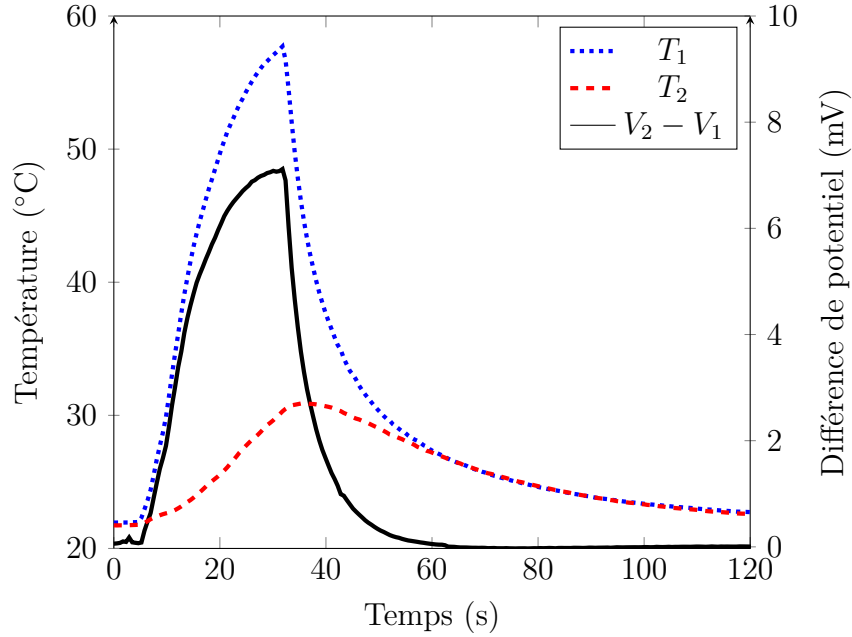


Figure 5.8 – Variation de la température et de la différence de potentiel à chaque extrémité de l'échantillon de phosphore noir.

#### 5.4 Coefficient $ZT$

À partir de toutes les propriétés mesurées expérimentalement, on calcule le coefficient  $ZT$  à 300 K à une valeur de  $1.29 \times 10^{-4}$ , qui est sensiblement inférieur à la valeur calculée par les valeurs colligées au tableau 1.1 de  $3.367 \times 10^{-4}$ . Dans le cadre théorique qui est étudié à la section 5.5, le coefficient  $ZT$  attendu du phosphore noir en régime intrinsèque est de

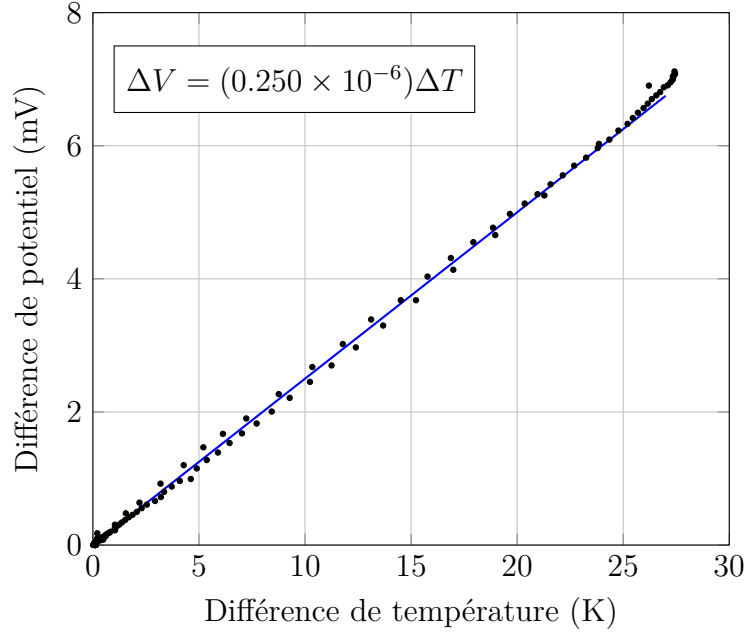


Figure 5.9 – Relation entre la différence de potentiel et la différence de température entre les bornes d'un échantillon de phosphore noir.

$5.75 \times 10^{-5}$ . Cette importante différence relative pourrait être expliquée par la présence d'impuretés dopantes dans le système, l'étroite bande interdite étant susceptible à même de faibles dopages. La prochaine section donne un aperçu dans un cadre théorique du coefficient  $ZT$  qui serait obtenu sur un échantillon de phosphore noir ayant un certain dopage  $n$  ou  $p$ .

### 5.5 Étude des propriétés thermoélectriques théoriques en fonction du dopage

Pour déterminer le coefficient  $ZT$  que l'on pourrait obtenir à température pièce en dopant le phosphore noir polycristallin, la valeur des coefficients thermoélectriques pour différents dopages  $n$  et  $p$  a été calculée.

Comme mentionné par Liu [26], ce sont les collisions avec le réseau qui dominant dans le transport de charges, de sorte que la constante  $A$  retrouvée dans l'équation (2.43) du coefficient Seebeck vaut 2. Grâce à cette information, aux différentes propriétés du phosphore noir assemblées à la section 1.4 et aux différentes équations pour calculer les coefficients thermoélectriques, on peut avoir une estimation théorique de leur valeur et donc prévoir quel dopage permettrait d'avoir les performances thermoélectriques optimales. Les résultats de ces calculs, basés sur les équations (2.43), (2.41), sont présentés aux figures 5.10.

On peut faire plusieurs constats concernant chacun des graphiques représentant les résultats

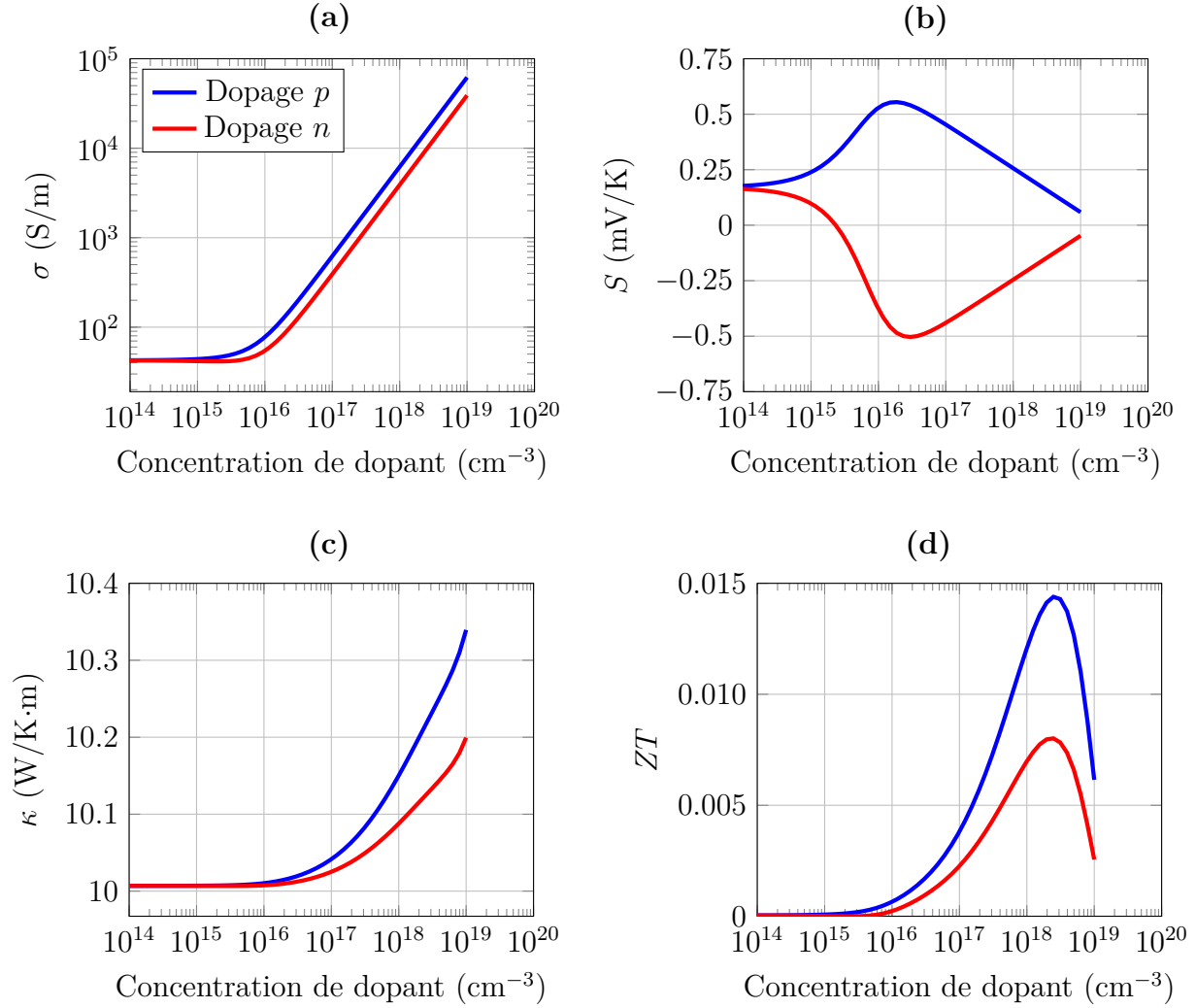


Figure 5.10 – Calculs théoriques des propriétés thermoélectriques et coefficients  $ZT$  du phosphore noir pour différents dopages à température pièce. **(a)** Conductivité électrique. La meilleure mobilité des trous par rapport à celle des électrons se reflète dans les courbes de conductivité électrique. Le modèle présenté ici ne tient pas compte de l'effet de l'augmentation du taux de collisions entre les électrons et les impuretés causée par le dopage. **(b)** Coefficient Seebeck. Un dopage de  $2 \times 10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  permet de maximiser le coefficient Seebeck du phosphore noir. **(c)** Conductivité thermique. L'effet du dopage sur la conductivité thermique totale est négligeable par rapport à la contribution des phonons. **(d)** Coefficient  $ZT$ . Un dopage à des densités similaires aux densités d'état sur la bande de valence et de conduction maximise la figure de mérite thermoélectrique.

numériques des coefficients, dont certains sont plus évidents que d'autres. D'abord, comme attendu la conductivité électrique varie exponentiellement avec le dopage lorsque celui-ci est amplement plus élevé que la concentration intrinsèque. De plus, la conductivité thermique est clairement dominée par la contribution des phonons, mais plus le niveau de Fermi se rapproche des bandes plus les électrons sont capables de transporter de la chaleur efficacement, bien que leur contribution demeure assez faible. On remarque aussi que les coefficients Seebeck et  $ZT$  ont tous les deux des niveaux de dopage qui les maximisent. En comparant les équations (2.48) et (2.49) qui estiment le coefficient Seebeck maximal pour chacun des dopages, dont les valeurs sont de  $\pm 520 \mu\text{V/K}$ , on peut affirmer qu'elles donnent de bonnes estimations de ce qui pourrait être obtenu par un calcul plus rigoureux. L'équation (2.50) approxime également le coefficient  $ZT$  qui peut être maximalelement atteint avec un dopage approprié. Appliqué au phosphore noir, un dopage  $n$  amène un coefficient maximal  $ZT_{max}^n = 0.81 \times 10^{-2}$  et un dopage  $p$ ,  $ZT_{max}^p = 1.47 \times 10^{-2}$ . Notons cependant que le maximum de coefficient  $ZT$  pour un dopage  $p$  se situe à la limite du régime non dégénéré, ce qui signifie que certaines approximations divergent, notamment celles où on suppose que le quasi-niveau de Fermi est situé loin des bandes. Le traitement numérique pour simuler ce régime devrait être davantage rigoureux pour bien pouvoir prédire la densité de dopants qui optimise les performances thermoélectriques.

De l'approximation (2.50) on peut estimer l'évolution du coefficient  $ZT$  avec la température dans la limite des hautes températures pour un semi-conducteur dont la conductivité thermique est dominé par les phonons. D'abord, les mesures de mobilité des porteurs de charge dans le phosphore noir effectuées par Keyes [15] suggèrent que la mobilité électronique des matériaux varie selon  $T^{-3/2}$ . D'autres résultats supportent l'idée que la dépendance se fait plutôt en  $T^{-1}$  [51]. La conductivité thermique des phonons évolue généralement selon  $1/T^x$ ,  $x$  étant entre 1 et 2 et qui est relié au type de collision que font principalement les phonons. Les mesures de Glen [16] présentées à la figure 1.6, on déduit que cette dépendance pour le phosphore noir s'exprime en  $T^{-0.83}$  entre 100 K et 300 K ; on supposera que cette dépendance est conservée à plus haute température. Le niveau de dopant nécessaire à la maximisation de la figure de mérite étant celui qui imite la densité d'état effective dans sa bande, le coefficient maximal évolue en  $T^{3/2}$ . Au total, on s'attend donc à ce que la valeur de  $ZT$  évolue avec une dépendance en  $T^{1.83}$  : les performances thermoélectriques sont donc généralement améliorées par l'augmentation de température. Pour vérifier l'ensemble de ces hypothèses, le coefficient  $ZT$  optimisé par un dopage  $p$  et  $n$  a été étudié en fonction de la température. Pour vérifier la prévision du comportement du coefficient  $ZT$  maximal pouvant être atteint avec la température, des simulations ont été réalisées entre 300 K et 460 K. Pour simuler la variation de la mobilité électronique, les résultats expérimentaux de Keyes [15] ont été utilisés :



$$\begin{cases} \mu_n = 1.19 \times 10^6 T^{-3/2} \text{ cm}^2/\text{Vs} \\ \mu_p = 1.86 \times 10^6 T^{-3/2} \text{ cm}^2/\text{Vs} \end{cases} \quad (5.1)$$

Les résultats de ces optimisations numériques sont présentés à la figure 5.11. La dépendance observée numériquement pour les deux dopages suit une loi près de  $T^{1.7}$ , qui s'écarte légèrement de la loi prévue de  $T^{1.83}$ . Cette différence peut être attribuée à l'effet de l'inversion de population avec la température, qui a été négligée pour approximer la dépendance.

Le type de collision prédominant que font les électrons est aussi un facteur important sur le coefficient  $ZT$  atteignable par un semi-conducteur dopé. En effet, le coefficient Seebeck d'un semi-conducteur est meilleur lorsque les porteurs de charge font principalement des collisions avec des impuretés ionisées. Le terme  $A$  dans l'expression du coefficient Seebeck provient de la dépendance en puissance du temps de relaxation des porteurs de charge  $\tau(\varepsilon) \sim \tau_0 \varepsilon^A$ . Lorsque la valeur de  $A$  est importante, la différence entre les temps de relaxation des électrons et des trous est également importante et comme il a été discuté au chapitre 2, plus le comportement des trous est différent du comportement des électrons, plus est important le coefficient Seebeck.

Les mesures expérimentales ne s'accordent pas bien aux résultats numériques obtenus, mais ce problème pourrait être causé par l'incertitude des propriétés électroniques utilisées pour faire l'étude. Entre autres, la masse effective moyenne des électrons et des trous présentée au tableau 1.1 n'est pas clairement définie. Tous les articles qui ont cherché à mesurer les masses effectives des porteurs de charge dans le phosphore noir s'entendent pour dire qu'elles ont un comportement anisotrope, mais les valeurs proposées divergent considérablement selon les sources. Narita [52] rapporte une mesure par résonance cyclotron jusqu'à 7 T qui est corroborée par les résultats numériques de Qiao [23], alors que Takeyama [53] déduit des masses effectives très différentes (jusqu'à 130%) des deux auteurs précédents également obtenues par résonance cyclotron jusqu'à 40 T. Il en va de même pour la largeur de bande interdite du phosphore noir, qui varie sensiblement selon les sources de la littérature et qui a un impact important sur les facteurs de Boltzmann. Par des mesures de résistivité, les gaps mesurés par différents groupes varient entre 0.31 et 0.35 eV [15, 54, 55]. Les résultats numériques de Qiao [23] révèlent un gap de 0.31 eV ou de 0.36 eV, selon la fonctionnelle utilisée pour réaliser les calculs (mBJ et HSE06, respectivement).

Pour terminer cette section, il faut ajouter que les meilleurs coefficients  $ZT$  ne sont pas tous atteints en régime non dégénéré. Comme le prédit Lv pour le phosphore noir [17], certains semi-conducteurs nécessitent un niveau de dopage qui amène le transport en régime dégénéré, où les équations utilisées pour faire les calculs numériques ne tiennent plus. Par dessus la

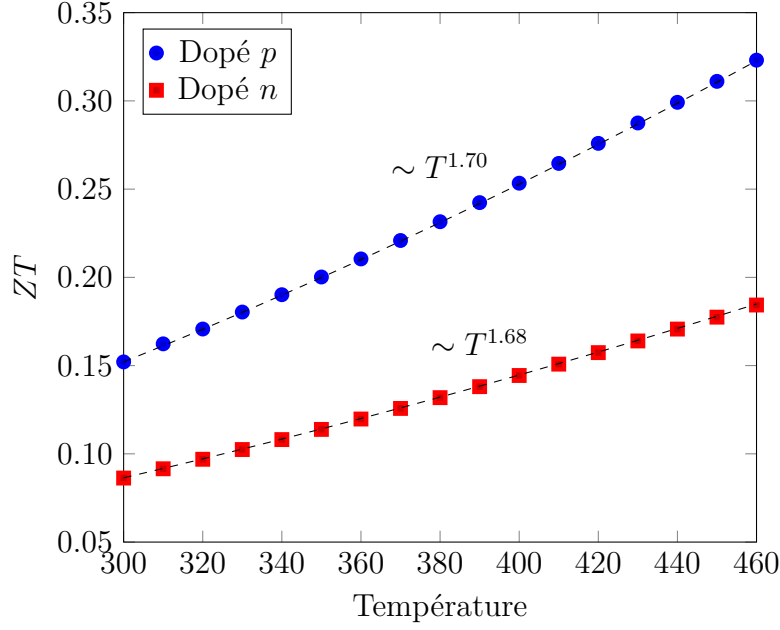


Figure 5.11 – Étude numérique de la variation du coefficient  $ZT$  optimisé par dopage en fonction de la température. La dépendance dans les deux cas est approximativement selon  $T^{1.7}$ .

nécessité d'utiliser des équations différentes, la mobilité des porteurs de charge est diminuée lorsque de grandes densités de dopants sont dans le système puisqu'il est plus probable que les électrons et les trous fassent des collisions avec ces inclusions qui perturbent la périodicité du réseau. On pourrait améliorer le modèle en calculant la mobilité des porteurs de charge qui considère les collisions avec des impuretés ionisées avec un traitement quantique et qui reflète assez bien l'expérience [56].

## CHAPITRE 6 CONCLUSION

### 6.1 Synthèse des travaux

Ce mémoire présente toutes les étapes qui ont permis de réaliser un montage complet de mesure des propriétés thermoélectriques du phosphore noir en plus de définir le coefficient  $ZT$  d'un échantillon.

Le premier chapitre a servi d'introduction au domaine pratique de l'utilisation des thermoélectriques comme générateur électrique ou comme éléments de réfrigération en abordant leur principe de fonctionnement et en discutant de la place qu'a actuellement la thermoélectricité dans le secteur de l'énergie. Un aperçu des propriétés particulières du phosphore noir y a également été présenté pour mettre en contexte la spécificité du design envers ce semi-conducteur.

Le second chapitre a présenté les fondements théoriques de la thermoélectricité en dérivant l'expression intégrale de la contribution électronique aux tenseurs de propriétés thermoélectriques et en discutant de la provenance de chacun de ces coefficients. La signification du coefficient  $ZT$  y a été abordé et la différence entre ce coefficient en régime de diffusion pure ou de dérive-diffusion a été analysée. Dans ce chapitre, l'équation de la chaleur thermoélectrique a été dérivée sous sa forme tensorielle, qui régit tous les principes de diffusion de chaleur en couplant flux de chaleur et flux de charges, à laquelle assiste une description de chacun des termes. Le développement tensoriel de cette équation a également permis de faire apparaître des termes d'effet Peltier/Thomson qui n'apparaissent habituellement pas dans les équations de diffusion de chaleur thermoélectriques traditionnelles. Ce chapitre s'est ensuite terminé par l'application des expressions intégrales des tenseurs  $\bar{\bar{\mathcal{L}}}_{ij}$  pour estimer chacun des coefficients thermoélectriques pour les métaux et les semi-conducteurs.

Le chapitre suivant a brièvement résumé différentes méthodes de mesure de conductivité thermique : la méthode Harman, la méthode Van der Pauw et la méthode  $3\omega$ . La justification du choix de cette dernière par rapport aux autres y est également discutée.

Le quatrième chapitre a détaillé la méthodologie expérimentale abordée pour effectuer les mesures des coefficients thermoélectriques du phosphore noir ; il a compris essentiellement le principe de fonctionnement du système de mesure et de son protocole d'utilisation. La première partie a présenté l'étape concernant la mesure de conductivité thermique en donnant des détails sur le porte-échantillon qui a été designé pour faire les mesures et le système de mesure sous cryostat. La seconde partie a abordé l'incorporation de la mesure de la

conductivité électrique à la mesure à  $3\omega$ . La troisième partie a détaillé la méthode utilisée pour mesurer le coefficient Seebeck et les altérations faites au porte-échantillon pour l'adapter à cette mesure. Celle-ci ne pouvait être réalisée qu'à température ambiante, contrairement à la méthode  $3\omega$ . Ces sections ont également comporté des détails sur la routine LabView programmée pour effectuer ces mesures et sur l'analyse de données qui s'en est suivie pour extraire les coefficients thermoélectriques.

La caractérisation d'un échantillon de phosphore noir présentée au cinquième chapitre a été faite grâce aux deux montages, qui ont permis d'évaluer une conductivité thermique de  $10.6 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ , un coefficient Seebeck de  $250 \text{ }\mu\text{V/K}$  et une conductivité électrique de  $69 \text{ S/m}$ , pour amener un coefficient  $ZT$  de  $1.29 \times 10^{-4}$ . Pour corroborer les résultats expérimentaux, un calcul numérique des valeurs que prendraient chacun des coefficients thermoélectriques lorsqu'un dopage ionique serait fait dans le matériau y est également présenté. Cette analyse a pu démontrer qu'un dopage optimal en régime non dégénéré permettrait d'atteindre un coefficient  $ZT$  de  $1.5 \times 10^{-2}$ . L'étude de la variation avec la température sur le coefficient  $ZT$  maximal en dopage non dégénéré y a également été présentée et une dépendance en  $T^{1.7}$  y est attendue.

À la lumière de la revue de la littérature et des résultats expérimentaux et numériques que j'ai obtenus, la poursuite des études thermoélectriques sur le phosphore noir est selon moi prometteuse. Son coefficient  $ZT$  est dans les valeurs élevées parmi les matériaux ce qui en fait un bon candidat comme thermoélectrique. Peu de semi-conducteurs peuvent être maniés comme le phosphore noir. Considérant son potentiel d'exfoliation en échantillons multi-couches ou mono-couches et l'influence de l'exfoliation sur sa structure électronique, le phosphore noir est un thermoélectrique disponible à être utilisé en nano-fabrication, ce que très peu de matériaux sont capables de réaliser sans avoir des problèmes de mise en forme à ces dimensions.

À mon avis le phosphore noir est aussi une porte ouverte vers la recherche sur les phénomènes magnéto-thermoélectriques (MTE). En effet, la théorie prédit que l'importante anisotropie des tenseurs des propriétés thermoélectriques amène une forte réponse MTE; on pourrait alors mieux se pencher expérimentalement sur ses effets. Une introduction à cette perspective de recherche est incluse en annexe C.

## 6.2 Limitations de la solution proposée

Le système de mesure proposé, bien qu'assez complet pour complètement caractériser un échantillon de phosphore noir ou n'importe quel échantillon de petite taille à température

ambiante, comporte quand même certaines limitations desquelles il est difficile de s’affranchir. D’abord, le design du système ainsi que son analyse ont été pensés pour un échantillon sous une forme qui restreint la génération et la diffusion de chaleur en une dimension. Pour assurer la fiabilité des propriétés mesurées, il est nécessaire que tous les contacts soient réalisés en conséquence, c’est-à-dire que les extrémités de l’échantillon qui siègent sur le support doivent être de taille suffisante par rapport à l’échantillon pour qu’il n’y ait pas de diffusion de chaleur dans le plan de la section transversale de l’échantillon.

Si les facteurs compris dans l’expression (3.14) sont faibles, la différence de potentiel mesurée en sera tout autant. On pourrait naïvement décider d’augmenter le courant de chauffage pour accroître le signal puisque sa progression est au cube, mais on risque de surchauffer le matériau en dehors du régime de perturbation linéaire de la température et de causer une incertitude sur la température d’échantillonnage. Cette limite a été discutée dans le chapitre 4 et l’annexe B approche plus formellement les conséquences de ce chauffage excédentaire. Le phosphore noir est un bon exemple de cas limite où la méthode  $3\omega$  peut être appliquée, puisque son coefficient en température est peu élevé à température pièce. Bien que l’on ait de la difficulté à évaluer la capacité calorifique de ce matériau, on peut tout de même extraire sa diffusivité thermique et la traduire en conductivité thermique en faisant la pondération avec sa capacité calorifique. Pour un bon fonctionnement, il faut alors que  $|d\rho_e/dT| \gg 0$ .

Le système de mesure et son protocole ne propose actuellement pas de méthode pour effectuer des mesures sur un échantillon qui serait anisotrope. En effet, les échantillons de phosphore noir qui ont été analysés ne présentent pas d’anisotropie particulière puisqu’ils sont formés de la superposition de plusieurs couches d’orientations cristallographiques différentes. De plus, le colloïde d’argent utilisé pour faire les contacts électriques ne permet pas de changer la direction cristallographique pour caractériser les deux directions d’un échantillon anisotrope.

La section suivante avance certaines améliorations qui pourraient corriger ou outre-passer ces limitations.

### 6.3 Améliorations futures

Bien que j’aie fourni les efforts nécessaires pour que le système de mesure soit complet et fonctionnel, la modification de plusieurs aspects permettraient d’améliorer la rapidité d’exécution, la précision des résultats et la diversité des échantillons à mesurer.

La première amélioration proposée a trait au temps de mesure requis pour exécuter la routine  $3\omega$ . Il a été exhaustivement discuté dans la méthodologie que le système de mesure à  $3\omega$  se basait sur un lock-in à basse fréquence et il est donc nécessaire de laisser un moment de re-

laxation au système pour que la mesure soit stable. Ce temps d'attente varie principalement en fonction du ratio signal sur bruit (moins il est bon, plus le temps d'attente est important) et de la fréquence, puisqu'il faut que le lock-in exécute un certain nombre de périodes d'oscillation pour que la mesure soit fiable. En ce moment, le temps d'attente nécessaire a été réglé manuellement pour certains intervalles de fréquence. Pour les fréquences plus basses, les temps d'attente deviennent importants et peuvent grandement ralentir le processus de mesure, en particulier si une bonne résolution spectrale est nécessaire. Cet aspect pourrait être amélioré en faisant un suivi en continu qui considère les mesures passées et qui évalue si le système est stabilisé ou non, avec un temps d'échéance (time out). De cette manière, le temps de mesure serait minimal mais suffisant pour que le résultat soit fiable.

La seconde amélioration qui mériterait d'être appliquée concerne le type de support utilisé pour effectuer les mesures. Bien que l'ensemble du système de mesure ait été pensé et conçu dans l'optique de l'utiliser pour caractériser du phosphore noir, la méthode peut être directement appliquée sur d'autres échantillons qui se présenteraient sur diverses formes unidimensionnelles, par exemple des fils ou des échantillons de formes plus particulières. Le système pourrait être complété en concevant un support adapté à un échantillon simple ou un dispositif plus sophistiqué sans diminuer la précision des résultats. Beaucoup d'articles publiés par David Cahill [42, 43] et Chris Dames [45, 46] traitent de la méthode  $3\omega$  dans un contexte de diffusion en deux ou trois dimensions et même pour des échantillons anisotropes, lorsque ceux-ci ont d'importantes dimensions.

Actuellement les plaquettes de cuivre qui servent de support sont retenues à la base par une colle forte. Puisque l'échantillon analysé est mis en contact électrique par un colloïde d'argent très fragile, les supports doivent être parfaitement immobiles, sans quoi le moindre mouvement réussit à briser le contact électrique. Une thermalisation plus rapide de l'échantillon serait atteignable en utilisant une époxy conductrice. De plus, bien que le colloïde d'argent assure un bon contact, il n'est pas du tout facile à manipuler. En effet, le phosphore noir était facilement mouillé par le solvant du colloïde, ce qui occasionnait une trop grande quantité sur un contact qui pouvait disperser sur les parois de l'échantillon et se rendre jusqu'à l'autre contact, détruisant ainsi le schéma électrique nécessaire pour utiliser les méthodes de mesure en plus de rendre inutilisable l'échantillon. La solution de colloïde d'argent utilisée pour faire les contacts électriques pourraient aussi être remplacée par un autre type d'adhésif conducteur du même fabricant (Ted Pella, Inc.) qui fonctionnerait à température cryogénique, par exemple une pâte d'argent à haute performances ou un adhésif de nickel.

Comme il a été précédemment mentionné l'utilisation d'échantillons massifs ne permet pas d'apprécier l'anisotropie du phosphore noir. Il y a à mon avis une solution qui permettrait de

s'affranchir des deux problèmes : l'exfoliation. Au lieu d'étudier directement un échantillon provenant du polycristal massif, on pourrait plutôt traiter ce morceau selon les différentes méthodes d'exfoliation qui permettent d'obtenir des échantillons d'épaisseur nano- ou micrométriques [9,10]. Il serait alors possible de mesurer l'épaisseur de l'échantillon par DEKTAK pour les échantillons micrométriques ou par AFM pour ceux nano-métriques, comme Hanlon et al. le détaillent [10]. Les échantillons exfoliés seraient réellement multi-couches ; leur anisotropie serait alors constatée expérimentalement, contrairement aux spécimens tirés directement du bloc polycristallin. On pourrait alors évaluer les directions cristallographiques de l'échantillon par une mesure de diffraction par rayons-X.

Il serait aussi judicieux d'adapter le système de mesure du coefficient Seebeck pour qu'il puisse être inséré dans le cryostat. Les mesures de cette propriété ont été réalisées à température ambiante et à l'air libre et la source de chaleur était un fer à souder. Avec un effort supplémentaire on pourrait ajouter sur un contact de cuivre une résistance qui servirait d'élément chauffant. Avec deux fils électriques supplémentaires on pourrait injecter un courant dans cette résistance et ainsi générer une différence de température entre les deux languettes.

## 6.4 Prochaines étapes

La suite logique de ce projet de maîtrise consisterait à caractériser des échantillons de phosphore noir dans des conditions expérimentales spécifiques pour mieux comprendre les mécanismes de transport et de collisions des porteurs de charge.

L'étude en température semble une voie facile à emprunter pour obtenir des résultats rapides, puisque le montage a été réalisé pour permettre ce genre de mesure. Le porte-échantillon est placé dans un cryostat, il ne suffit qu'à spécifier au programme LabView quelle température le système souhaite atteindre entre 13 K et 300 K pour que la transition se fasse. Le défi de cette mesure réside dans le coefficient en température du phosphore noir. En effet, puisque ce matériau est un semi-conducteur, le coefficient en température est très bas en-deçà de la température pièce (voir graphique 1.7). Pour pallier à cet inconvénient il faudrait modifier le porte-échantillon pour qu'il puisse accueillir un échantillon de phosphore noir avec des dimensions réduites. En effet, comme il est discuté à l'annexe D, l'amplitude du signal et le rapport signal sur bruit sont tous les deux avantageés par la diminution de la section et de la longueur du domaine de diffusion. La difficulté résiderait dans la mise en forme de ces nouveaux échantillons.

Le dopage du phosphore noir semble aussi une porte toute désignée vers laquelle s'ouvre ce projet de maîtrise. J'ai discuté à la section 5.5 que l'on peut augmenter significativement le

coefficient  $ZT$  du phosphore noir avec un dopage suffisant et la section 5.5 a confirmé ces hypothèses. Il me semble donc approprié d'inscrire comme prochaine étape l'étude en dopage des différents coefficients thermoélectriques.

Une troisième voie consisterait à exfolier un spécimen massif pour obtenir des échantillons multi-couches dont l'anisotropie serait évidente. Dans ces conditions, il serait alors envisageable de mesurer les composantes des directions *zig-zag* et *armchair* du tenseur thermoélectrique du phosphore noir. Nous pourrions alors vérifier si le coefficient  $ZT$  optimal de 0.22 proposé par Lv sur une base théorique peut être expérimentalement atteint [17].

Une quatrième avenue qui pourrait être empruntée concerne la mesure des coefficients magnétothermoélectriques. En effet, le cryostat utilisé pour effectuer les mesures de conductivité thermique pourrait être plongé dans un champ magnétique ; on serait alors capable de mesurer complètement le tenseur de coefficients thermoélectriques sous champ, d'autant plus que l'importante anisotropie du phosphore noir le rend très intéressant comme matériau MTE.



## RÉFÉRENCES

- [1] U. de Sherbrooke. Perspective Monde.
- [2] Ressources naturelles Canada. Équipement de chauffage (2016).
- [3] H. Goldsmid. Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. *Materials*, 7(4) :2577–2592 (2014).
- [4] Terry M. Tritt, Harald Böttner, and Lidong Chen. Thermoelectrics : Direct Solar Thermal Energy Conversion. *MRS Bulletin*, 33(04) :366–368 (2011).
- [5] Digikey Electronics. ZT Series.
- [6] Cronin B Vining. An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nature materials*, 8(2) :83–5 (2009).
- [7] Eric Pop, Vikas Varshney, and Ajit K. Roy. Thermal properties of graphene : Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*, 37(12) :1273–1281 (2012).
- [8] Xi Ling, Han Wang, Shengxi Huang, Fengnian Xia, and Mildred S. Dresselhaus. The renaissance of black phosphorus. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(15) :201416581 (2015).
- [9] Jack R Brent, Nicky Savjani, Edward A Lewis, Sarah J Haigh, David J Lewis, and Paul O’Brien. Production of few-layer phosphorene by liquid exfoliation of black phosphorus. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 50(87) :13338–41 (2014).
- [10] Damien Hanlon, Claudia Backes, Evie Doherty, Clotilde S Cucinotta, Nina C Berner, Conor Boland, Kangho Lee, Andrew Harvey, Peter Lynch, Zahra Gholamvand, Saifeng Zhang, Kangpeng Wang, Glenn Moynihan, Anuj Pokle, Quentin M Ramasse, Niall McEvoy, Werner J Blau, Jun Wang, Gonzalo Abellan, Frank Hauke, Andreas Hirsch, Stefano Sanvito, David D O’Regan, Georg S Duesberg, Valeria Nicolosi, and Jonathan N Coleman. Liquid exfoliation of solvent-stabilized few-layer black phosphorus for applications beyond electronics. *Nature communications*, 6 :8563 (2015).
- [11] Alexandre Favron, Etienne Gaufrès, Frédéric Fossard, Anne-Laurence Phaneuf-L’Heureux, Nathalie Y-W Tang, Pierre L Lévesque, Annick Loiseau, Richard Leonelli, Sébastien Francoeur, and Richard Martel. Photooxidation and quantum confinement effects in exfoliated black phosphorus. *Nature materials*, 14(8) :826–32 (2015).
- [12] P. W. Bridgman. TWO NEW MODIFICATIONS OF PHOSPHORUS. *Journal of the American Chemical Society*, 36(7) :1344–1363 (1914).

- [13] Motohiko Ezawa. Topological origin of quasi-flat edge band in phosphorene. *New Journal of Physics*, 16(11) :115004 (2014).
- [14] E. Flores, J. R. Ares, A. Castellanos-Gomez, M. Barawi, I. J. Ferrer, and C. Sánchez. Thermoelectric power of bulk black-phosphorus. *Applied Physics Letters*, 106(2) :022102 (2015).
- [15] Robert W. Keyes. The Electrical Properties of Black Phosphorus. *Physical Review*, 92(3) :580–584 (1953).
- [16] Glen A. Slack. Thermal Conductivity of Elements with Complex Lattices : B, P, S. *Physical Review*, 139(2A) :A507–A515 (1965).
- [17] H. Y. Lv, W. J. Lu, D. F. Shao, and Y. P. Sun. Large thermoelectric power factors in black phosphorus and phosphorene (2014).
- [18] Li-Dong Zhao, Shih-Han Lo, Yongsheng Zhang, Hui Sun, Gangjian Tan, Ctirad Uher, C Wolverton, Vinayak P Dravid, and Mercouri G Kanatzidis. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 508(7496) :373–7 (2014).
- [19] C.C. Stephenson, R.L. Potter, T.G. Maple, and J.C. Morrow. The thermodynamic properties of elementary phosphorus The heat capacities of two crystalline modifications of red phosphorus, of  $\alpha$  and  $\beta$  white phosphorus, and of black phosphorus from 15 to 300 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1(1) :59–76 (1969).
- [20] IOM3. Black phosphorus : the new graphene ? | IOM3 (2015).
- [21] Dexter Johnson. Is Black Phosphorus the New Graphene ? - IEEE Spectrum (2015).
- [22] Phys.org. Black phosphorus surges ahead of graphene (2015).
- [23] Jingsi Qiao, Xianghua Kong, Zhi-Xin Hu, Feng Yang, and Wei Ji. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications*, 5 :4475 (2014).
- [24] Alexander A Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrihan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, 8(3) :902–7 (2008).
- [25] Guangzhao Qin, Qing-Bo Yan, Zhenzhen Qin, Sheng-Ying Yue, Ming Hu, and Gang Su. Anisotropic intrinsic lattice thermal conductivity of phosphorene from first principles. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 17(7) :4854–8 (2015).
- [26] Han Liu, Yuchen Du, Yexin Deng, and Peide D Ye. Semiconducting black phosphorus : synthesis, transport properties and electronic applications. *Chemical Society reviews*, 44(9) :2732–43 (2015).

- [27] Harald Ibach and Hans Lüth. *Solid-state physics : An introduction to principles of materials science*. Springer Berlin Heidelberg (2010).
- [28] R. B. Thomas. Magnetic Corrections to the Boltzmann Transport Equation. *Physical Review Online Archive (Prola)*, 152(1) :138–149 (1966).
- [29] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (1995).
- [30] D. Kraemer, J. Sui, K. McEnaney, H. Zhao, Q. Jie, Z. F. Ren, and G. Chen. High thermoelectric conversion efficiency of MgAgSb-based material with hot-pressed contacts. *Energy Environ. Sci.*, 8(4) :1299–1308 (2015).
- [31] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 24(1) :n/a–n/a (2015).
- [32] Pramod Kumar, K. G. Suresh, A. K. Nigam, and S. K. Malik. Magnetic, magneto-thermal, and magnetotransport properties in SmMn<sub>2</sub>Si<sub>2-x</sub>Gex compounds. *Journal of Applied Physics*, 103(1) :013909 (2008).
- [33] C.A. Luengo, M.B. Maple, and J.G. Huber. Magnon heat capacity, magnon magnetization and magnetic entropy of the weak ferromagnet UPt. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 3(4) :305–308 (1976).
- [34] W. A. Day and Morton E. Gurtin. On the symmetry of the conductivity tensor and other restrictions in the nonlinear theory of heat conduction. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 33(1) :26–32 (1969).
- [35] Robert E. Newnham. *Properties of Materials : Anisotropy, Symmetry, Structure : Anisotropy, Symmetry, Structure*, volume 11. OUP Oxford (2004).
- [36] Michael Marder. *Condensed Matter Physics*. Number May (2003).
- [37] Lev I. Berger. *Semiconductor materials*. CRC Press (1996).
- [38] Hideo Iwasaki, Mikio Koyano, and Hidenobu Hori. Evaluation of the Figure of Merit on Thermoelectric Materials by Harman Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 11A) :6606–6609 (2002).
- [39] H. Iwasaki and H. Hori. Thermoelectric property measurements by the improved Harman method. In *ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005.*, pages 513–516. IEEE (2005).
- [40] Johannes de Boor and Volker Schmidt. Efficient thermoelectric van der Pauw measurements. *Applied Physics Letters*, 99(2) :022102 (2011).

- [41] Kasper A. Borup, Karl F. F. Fischer, David R. Brown, G. Jeffrey Snyder, and Bo B. Iversen. Measuring anisotropic resistivity of single crystals using the van der Pauw technique. *Physical Review B*, 92(4) :045210 (2015).
- [42] D. G. Cahill and R. O. Pohl. Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau. *Physical Review B*, 35(8) :4067–4073 (1987).
- [43] David G. Cahill. Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K : the  $3\omega$  method. *Review of Scientific Instruments*, 61(2) :802 (1990).
- [44] L Lu, W Yi, and D Zhang.  $3\omega$  method for specific heat and thermal conductivity measurements. *Review of Scientific Instruments*, 72(7) :2996–3003 (2001).
- [45] Chris Dames and Gang Chen.  $1\omega$ ,  $2\omega$ , and  $3\omega$  Methods for Measurements of Thermal Properties. *Review of Scientific Instruments*, 76(12) :124902 (2005).
- [46] Vivek Mishra, Corey L Hardin, Javier E Garay, and Chris Dames. A  $3\omega$  method to measure an arbitrary anisotropic thermal conductivity tensor. *The Review of scientific instruments*, 86(5) :054902 (2015).
- [47] C. Y. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, T. N. Havill, R. H. Bogaard, R. A. Matula, S. G. Oh, and H. M. James. Electrical Resistivity of Ten Selected Binary Alloy Systems. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(2) :183–322 (1983).
- [48] David R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004. *Handbook of Chemistry and Physics*, 53 :2616 (2003).
- [49] P. E. Liley C. Y. Ho, R. W. Powell. Thermal Conductivity of the Elements : A Comprehensive Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 3(1) :I–1 to I–796 (1974).
- [50] Jack Ekin. *Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements : Cryostat Design, Material Properties and Superconductor Critical-Current Testing*. OUP Oxford (2006).
- [51] Zhipeng Hou, Bingchao Yang, Yue Wang, Bei Ding, Xiaoming Zhang, Yuan Yao, Enke Liu, Xuekui Xi, Guangheng Wu, Zhongming Zeng, Zhongyuan Liu, and Wenhong Wang. Large and Anisotropic Linear Magnetoresistance in Single Crystals of Black Phosphorus Arising From Mobility Fluctuations. *Scientific reports*, 6 :23807 (2016).
- [52] Shin-ichiro Narita, Shin-ichi Terada, Shigeru Mori, Kiyofumi Muro, Yuichi Akahama, and Shoichi Endo. Far-Infrared Cyclotron Resonance Absorptions in Black Phosphorus Single Crystals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(10) :3544–3553 (1983).
- [53] Shojiro Takeyama, Noboru Miura, Yuichi Akahama, and Shoichi Endo. Far-Infrared Magneto-Optical Investigation of p -Black Phosphorus in Pulsed High Magnetic Fields. *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(7) :2400–2408 (1990).

- [54] Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi, and S. Tanuma. Synthesis and some properties of black phosphorus single crystals. *Physica B+C*, 105(1-3) :99–102 (1981).
- [55] Douglas Warschauer. Electrical and Optical Properties of Crystalline Black Phosphorus. *Journal of Applied Physics*, 34(7) :1853 (1963).
- [56] Dmitry Pozdnyakov. Scattering of electrons by ionized impurities in semiconductors : quantum-mechanical approach to third body exclusion. *Journal of Computational Electronics*, 13(1) :338–351 (2013).
- [57] L. W. Shacklette. Specific heat and resistivity of iron near its Curie point. *Physical Review B*, 9(9) :3789–3792 (1974).
- [58] D. M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*. CRC Press (2005).
- [59] L.I. Anatyshuk and O.J. Luste. Generalized thermoelectric Thomson relations. In *Proceedings ICT'03. 22nd International Conference on Thermoelectrics (IEEE Cat. No.03TH8726)*, pages 491–492. IEEE (2003).
- [60] Peter YU and Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties*. Springer Science and Business Media (2010).
- [61] R.S. Popovic. *Hall Effect Devices : Magnetic Sensors and Characterization of Semiconductors*. CRC Press (1991).

## ANNEXE A DÉTAILS DU DÉPHASAGE DU SIGNAL

Cette annexe vise à détailler brièvement par l'exemple la source du déphasage du signal récolté par la méthode  $3\omega$  pour bien comprendre le processus de diffusion qui se déroule dans le système. L'explication se fonde principalement sur des résultats numériques puisque ce sont ceux qui permettent le mieux d'imager la situation.

Pour illustrer le déphasage de la température, la montée et la descente d'un signal triangle sont utilisés, c'est-à-dire

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ x/a & \text{si } 0 \leq x < a \\ 1 - (x - a)/a & \text{si } a \leq x < 2a \\ 0 & \text{si } x \geq 2a \end{cases} . \quad (\text{A.1})$$

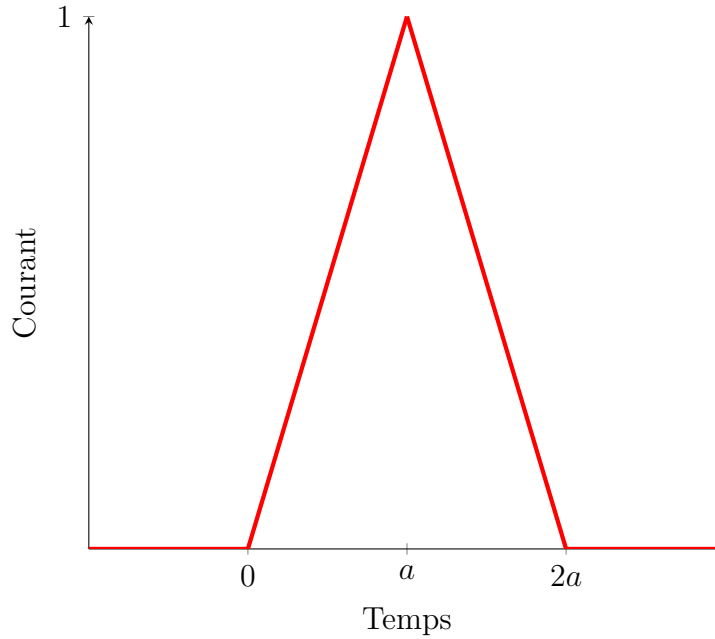


Figure A.1 – Forme du courant utilisé pour simuler le déphasage de la température. Le paramètre  $a$  est posé à 1.

On observera le profil de température associé à trois valeurs de  $a$  aux temps  $a$  et  $2a$  pour observer le décalage qui se produit lorsque la pente de l'excitation devient importante, ou parallèlement, lorsque la fréquence d'oscillation est grande. En posant toutes les constantes thermoélectriques et la longueur de l'échantillon à 1, l'équation à résoudre est

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = f(t) \quad (\text{A.2})$$

En procédant par solution en série de Fourier, on calcule que la distribution de température dans le système s'exprime pour toute valeur non négative de  $m$

$$T(x, t) = \sum_{n=2m+1}^{\infty} 2 \left[ \int_0^t e^{n^2 \pi^2 (\xi - t)} f(\xi) d\xi \right] \left( \frac{1}{n\pi} \right) \sin(n\pi x)$$

$$= \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0 \\ \sum_{n=2m+1}^{\infty} 2 \left[ \frac{n^2 \pi^2 t + e^{-n^2 \pi^2 t} - 1}{an^5 \pi^5} \right] \sin(n\pi x) & \text{si } 0 \leq t < a \\ \sum_{n=2m+1}^{\infty} 2 \left[ \frac{e^{-n^2 \pi^2 t} - 2e^{n^2 \pi^2 (a-t)} + (2an^2 \pi^2 - n^2 \pi^2 t + 1)}{an^5 \pi^5} \right] \sin(n\pi x) & \text{si } a \leq t < 2a \\ \sum_{n=2m+1}^{\infty} 2 \left[ \frac{1 - e^{-n^2 \pi^2 a}}{n^3 \pi^3} e^{-n^2 \pi^2 t} \right] \sin(n\pi x) & \text{si } 2a \leq t \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Les distributions de température sont affichées aux figures A.2 et A.3 pour trois valeurs du paramètre  $a$  à des moments particuliers : à  $t = a$  où le signal triangulaire passe de croissant à décroissant et à  $t = 2a$  où le signal termine sa décroissance et s'éteint. Le premier moment, où le courant termine de croître, présente un comportement attendu : plus le courant a pris du temps à se maximiser, plus la quantité totale de chaleur générée est grande. La chaleur qui s'emmagasine est alors l'équilibre entre le taux de génération d'énergie par effet Joule et la capacité du domaine à évacuer la chaleur qu'elle contient. Le second moment présente cependant un comportement intéressant : puisque la pente de décroissance du courant était élevée (pour  $a = 0.1$ ), il reste beaucoup de chaleur dans le système à la fin du cycle par rapport aux autres distributions de température pour des paramètres  $a$  plus élevés (et donc une fréquence d'opération inférieure). On peut alors se persuader qu'effectivement, la période a un impact sur l'amplitude de l'oscillation de la distribution de température.

Distinguer la présence d'un déphasage dans la distribution de température est assez ardu à présenter par images fixes sans devenir redondant avec les explications fournies au chapitre III de ce mémoire. Comme il y a été discuté, suivant le maximum de courant la chaleur déjà présente continue son processus de diffusion, alors que la chaleur instantanément générée entame le sien. On s'attend alors à ce qu'un retard se produise entre le moment où le courant est maximal et celui où le maximum de température est atteint (qui se trouve au centre du domaine, par symétrie et puisque la chaleur diffuse toujours du plus chaud au plus froid). On

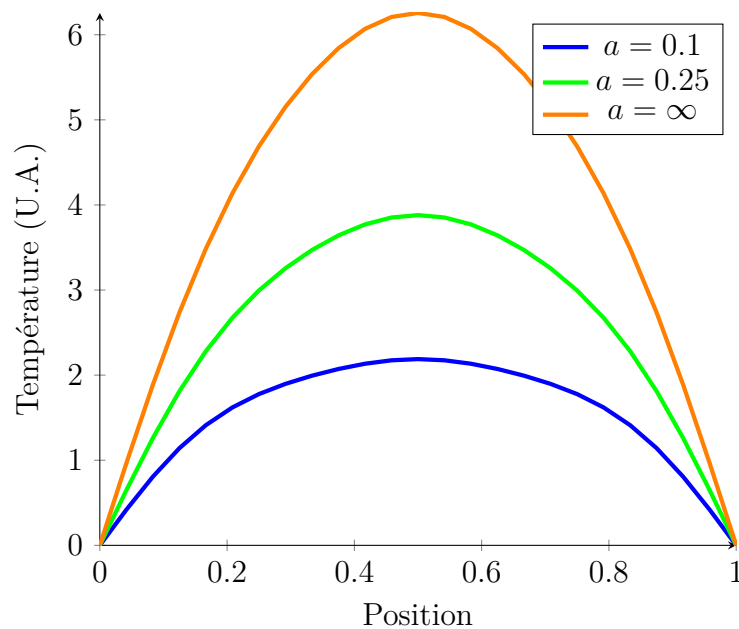


Figure A.2 – Profil de température dans le domaine au début de la décroissance d'un signal triangulaire pour différentes valeurs de pente.

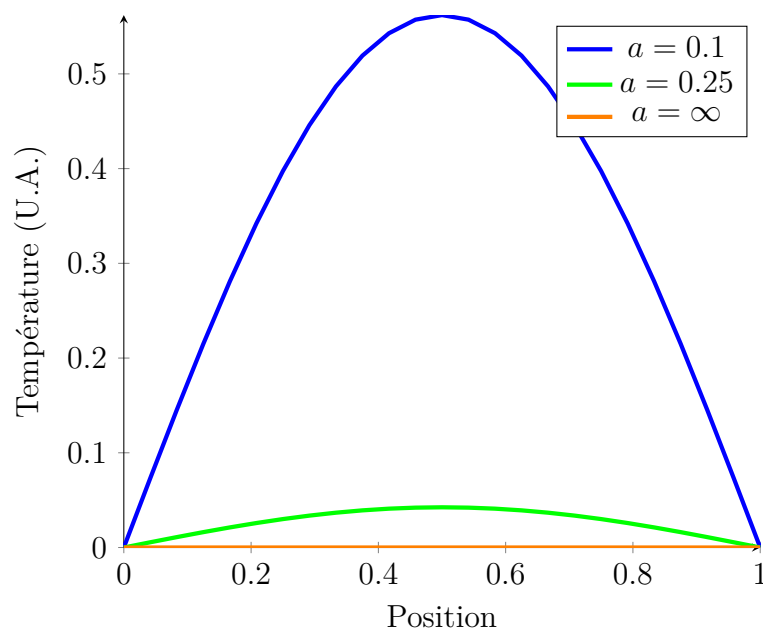


Figure A.3 – Profil de température dans le domaine à la fin de la décroissance d'un signal triangulaire pour différentes valeurs de pente.



peut ainsi s'attarder au domaine  $a \leq t < 2a$  de l'équation (A.3) et chercher le temps  $t$  où le maximum est atteint. Il appert qu'au premier ordre ( $n = 1$ ), ce maximum se retrouve en

$$t = \frac{\ln(2e^{\pi^2 a} - 1)}{\pi^2}. \quad (\text{A.4})$$

En pondérant ce résultat par rapport à la période d'oscillation pour obtenir un moment relatif à  $a$ , on retrouve effectivement la présence d'une fréquence d'opération à laquelle l'écart de temps entre les maxima de courant et de température est maximal. Un graphe de cette équation est présenté à la figure A.4. Ce résultat amène à croire que pour de très rapides oscillations de courant, le maximum de température se retrouve à la toute fin du cycle d'opération et donc que le signal est parfaitement hors phase. Ce résultat n'est cependant pas observé expérimentalement puisque comme discuté plus tôt, la quantité de chaleur générée pendant une période diminue de manière inversement proportionnelle à la fréquence jusqu'à ce que le signal s'éteigne complètement - avant le déphasage complet.

Je tiens à faire remarquer qu'il semble qu'à de très faibles fréquences d'opération ( $a \gg 1$ ) la différence de temps tend vers une constante, qui dans ce cas-ci vaut 1. Il s'agit d'un artefact mathématique provenant de l'approximation au premier ordre de la série de Fourier.

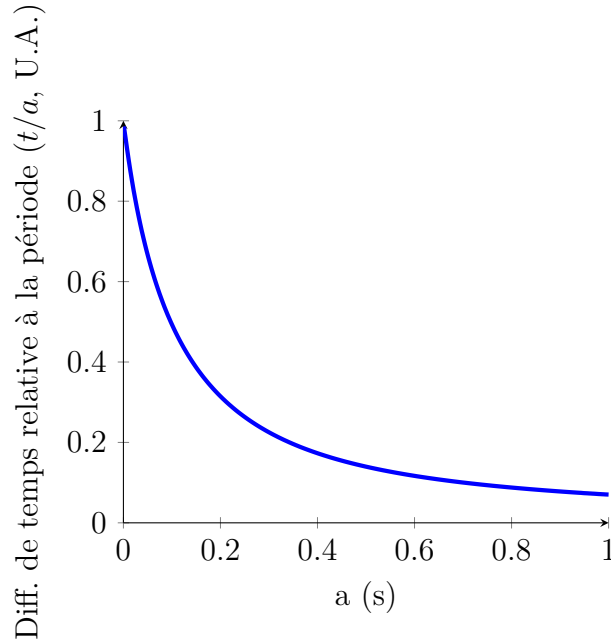


Figure A.4 – Variation de l'intervalle de temps relatif à la période d'oscillation du courant triangulaire entre le moment de maximum du courant triangulaire et du maximum de distribution de température pour différentes fréquences d'opération.

Une autre approche pour comprendre ce phénomène peu intuitif consiste à faire le bilan énergétique du système près du maximum. Le système continue à chauffer lorsque le courant débute sa décroissance puisque l'apport énergétique qui est fourni par le courant est plus élevé que la chaleur qu'il est capable de diffuser vers l'extérieur. Supposons que le domaine de résistance de  $1\ \Omega$  diffuse à ces extrémités un taux de 1 watt par joule contenu dans le système. On supposera que le courant utilisé est une pente grimpante jusqu'à  $a$  qui diminue abruptement vers une valeur  $b$  par la suite. Mathématiquement, le bilan énergétique se formule

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(t) - \left(1 \frac{W}{J}\right) u \quad (\text{A.5})$$

où

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ x/a & \text{si } 0 \leq x < a \\ b & \text{si } a \leq x \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

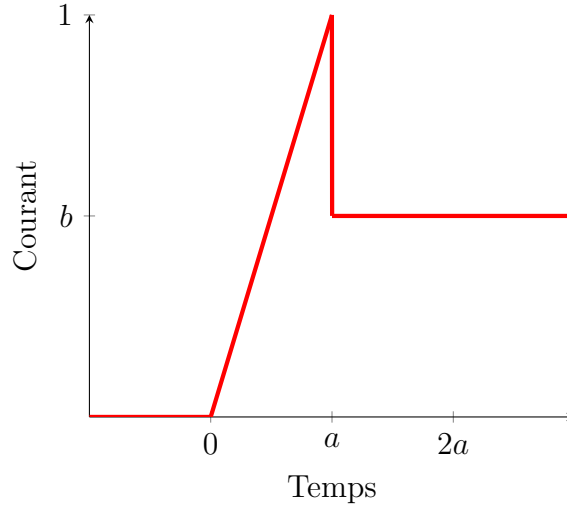


Figure A.5 – Forme du courant utilisé pour simuler la puissance critique de décroissance de la température.

Puisque l'on suppose que le décalage du temps de maximum de température est expliqué par un taux de chauffage plus grand que ce que le système est capable d'évacuer même après décroissance, il doit vraisemblablement exister une valeur de  $b$  telle que la dérivée de la température à  $t = a$  est nulle, c'est-à-dire qu'il existe une valeur critique qui divise les deux régimes de réchauffement ou de refroidissement après l'atteinte du maximum de courant. En solutionnant l'équation différentielle, on obtient la chaleur comprise dans le domaine pour

$t \geq a$  :

$$u(t) = -b(e^{a-t}) + \left[ \frac{a - 1 + e^{-a}}{a} \right] e^{a-t} + b \quad (\text{A.7})$$

dont la dérivée s'exprime, en  $t \geq a$ ,

$$\frac{\partial u}{\partial t} = e^{a-t} \left( b - \frac{a - 1 + e^{-a}}{a} \right) \quad (\text{A.8})$$

Cette dérivée est nulle en  $t = a$  lorsque

$$b = \frac{a - 1 + e^{-a}}{a}. \quad (\text{A.9})$$

Un graphique de cette relation est présentée à la figure A.6. Cette solution montre clairement que plus la pente de chauffage est à pic, plus la valeur du courant DC à injecter après la fin de la croissance triangulaire doit être faible pour que la chaleur s'évacue convenablement. Pour des plus hautes valeurs de  $b$ , le système continue à chauffer et on observe alors un retard entre l'instant de courant maximal et celui de température maximale. C'est ce retard qui explique le déphasage du signal à  $3\omega$  dans la méthode éponyme.

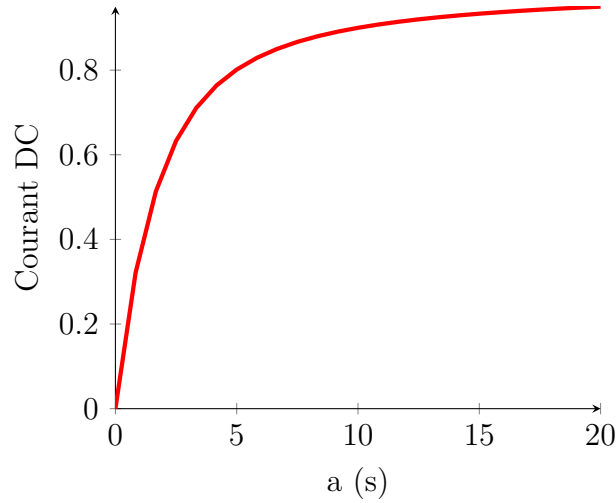


Figure A.6 – Courant DC à injecter pour marquer une diminution de la température par rapport à la pente du courant triangulaire.

## ANNEXE B SUPPLÉMENTS SUR LA MÉTHODE $3\omega$

Le but de cette annexe est d'exposer les premières étapes de la résolution de l'équation différentielle qui régit la méthode  $3\omega$  dans les systèmes de tenseurs diagonaux. La plupart des articles scientifiques qui traitent de cette méthode en une dimension font plusieurs approximations qui ne sont pas nécessairement valables dans toutes les conditions expérimentales :

- La faible influence de l'effet Thomson sur le taux de génération ou d'absorption de chaleur
- La variation de résistance avec la température n'influence pas significativement l'énergie dissipée par effet Joule

La première approximation est justifiée puisque les coefficients Thomson des matériaux sont généralement faibles, mais la seconde n'est pas nécessairement valable, particulièrement à basse température. Afin de s'affranchir de cette deuxième hypothèse et de mieux comprendre l'effet de cette approximation sur la distribution de température, l'équation différentielle sera résolue dans l'espace de Fourier. Comme détaillé à l'équation (2.33), dans le cas diagonal on a

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot (\kappa \nabla T) - \frac{R I_0(t)^2}{LA} + T \frac{dS}{dT} \nabla T \cdot \frac{I_0(t)}{A} = g. \quad (\text{B.1})$$

Dans l'approximation de la solution linéaire, si l'indice  $_0$  indique la valeur de la propriété à la température de référence  $T_0$  et le symbole  $'$  est associé à l'abréviation

$$x'_0 = x_0 \left( 1 + \frac{1}{x_0} \left. \frac{dx}{dT} \right|_{T=T_0} (T - T_0) \right), \quad (\text{B.2})$$

l'équation différentielle peut être exprimée

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \nabla^2 T - \frac{R_0 I_0(t)^2}{c_p \rho LA} - \frac{I_0(t)^2}{c_p \rho LA} \frac{dR}{dT} (T - T_0) + T_0 \frac{dS_0}{dT} \nabla T \frac{I_0(t)}{c_p \rho A} = \frac{g}{c_p \rho}. \quad (\text{B.3})$$

Avec les conditions frontières usuelles  $T(0, t) = T(L, t) = T_0$ , on peut poser la solution sous une série de Fourier

$$T(x, t) - T_0 = \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t) \sin \left( \frac{n\pi x}{L} \right) \quad (\text{B.4})$$

et en posant

$$\begin{cases} a = \frac{R_0 I_0^2}{c_p \rho L A} \\ b = \frac{I_0^2}{c_p \rho L A} \frac{dR}{dT} \\ c = \frac{g}{c_p \rho} \\ I_0(t) = I_0 \sin(\omega_0 t) \end{cases}, \quad (\text{B.5})$$

on a

$$\sum_{n=1}^{\infty} c \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} \left[ \frac{dc_n}{dt} + \alpha c_n(t) \frac{n^2 \pi^2}{L^2} - a \sin(\omega_0 t)^2 \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} - b \sin(\omega_0 t)^2 c_n(t) \right] \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right). \quad (\text{B.6})$$

Sous cette représentation on peut isoler les facteurs qui multiplient les termes de Fourier pour solutionner pour toute valeur de  $n$ . Dans l'espace de Fourier, avec  $\tilde{c}_n(\omega) = \mathcal{F}_\omega[c_n(t)]$  l'annulation de ces termes s'exprime de la façon suivante :

$$\begin{aligned} i\omega \tilde{c}_n + \alpha \tilde{c}_n \frac{n^2 \pi^2}{L^2} - a \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[ \delta(\omega) - \frac{1}{2} \delta(\omega - 2\omega_0) - \frac{1}{2} \delta(\omega + 2\omega_0) \right] \\ - b \left[ \delta(\omega) - \frac{1}{2} \delta(\omega - 2\omega_0) - \frac{1}{2} \delta(\omega + 2\omega_0) \right] \otimes \tilde{c}_n \\ - c \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sqrt{2\pi} \delta(\omega) = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Cette équation démontre une constatation mathématique très importante : le contenu en fréquence de la solution à une équation différentielle dépend du contenu en fréquence du terme source ou des conditions frontières. De cette observation on peut mieux comprendre l'origine de l'oscillation en harmonique de la différence de température.

Si on admet que la variation de la résistance avec la température contribue de manière négligeable au chauffage, le contenu fréquentiel de  $\tilde{c}_n$  est non nul seulement si  $\omega = 0$  ou  $\omega = 2\omega_0$ . Nécessairement, la différence de potentiel qui sera mesurée aux bornes de l'échantillon ne pourra être faite qu'à la fréquence d'excitation et à la troisième harmonique.

Si par contre on admet que la variation de la résistance avec la température n'est pas négligeable dans sa contribution au chauffage, le problème est plus complexe puisqu'il couple la solution avec le contenu fréquentiel du courant oscillant. Dans cet esprit, on peut supposer

que le contenu fréquentiel de  $\tilde{c}_n$  contient uniquement des harmoniques de la fréquence d'excitation. Dans cette hypothèse, on peut poser une solution sous la forme d'une combinaison linéaire

$$\tilde{c}_n = \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{nm} \delta(\omega - m\omega_0). \quad (\text{B.8})$$

On démontre en préliminaire à l'affichage de la nouvelle expression que

$$\begin{aligned} \delta(\omega - n\omega_0) \otimes \delta(\omega - m\omega_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t - n\omega_0) \delta((\omega - t) - m\omega_0) dt \\ &= \delta(\omega - (m + n)\omega_0), \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

d'où

$$\begin{aligned} &i\omega \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{nm} \delta(\omega - m\omega_0) + \alpha \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{nm} \delta(\omega - m\omega_0) \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \\ &- a \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left[ \delta(\omega) - \frac{1}{2} \delta(\omega - 2\omega_0) - \frac{1}{2} \delta(\omega + 2\omega_0) \right] \\ &- b \left[ \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{nm} \delta(\omega - m\omega_0) - \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{nm} \delta(\omega - (m + 2)\omega_0) - \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} \sum_{m=-\infty}^{\infty} a_{nm} \delta(\omega - (m - 2)\omega_0) \right] \\ &- c \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sqrt{2\pi} \delta(\omega) = 0. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

En retravaillant cette équation, on peut l'exprimer

$$\begin{aligned} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \left[ i\omega a_{mn} + \alpha \frac{n^2 \pi^2}{L^2} a_{mn} - a \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \mathcal{D}_m - b \left( a_{nm} - \frac{a_{n(m+2)} + a_{n(m-2)}}{2} \right) \right. \\ \left. - c \frac{2(1 - (-1)^n)}{n\pi} \sqrt{2\pi} \delta_{m0} \right] \delta(\omega - m\omega_0), \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

où

$$\mathcal{D}_m = \delta_{m0} - \frac{1}{2} \delta_{m2} - \frac{1}{2} \delta_{m(-2)}. \quad (\text{B.12})$$

Cette expression est très intéressante puisqu'elle affiche clairement l'effet de la non-linéarité du problème sur la réponse temporelle de la distribution de température. Lorsque la température augmente dû au chauffage, la résistance augmente également et le chauffage s'amplifie. Mathématiquement, cette variation génère de plus hautes fréquences en couplant toutes les harmoniques de la fréquence d'excitation. Ainsi un expérimentateur pourrait effectuer une mesure à une harmonique plus élevée, par exemple à  $5\omega_0$ , et évaluer si un signal est effectivement mesuré. Si tel est le cas, ce pourrait être un signe que l'augmentation de température affecte de manière trop significative la résistivité du matériau ou bien que l'hypothèse de linéarité n'est pas applicable, comme par exemple le fer près de sa température de Curie [57].

## ANNEXE C EFFETS MAGNÉTO-THERMOÉLECTRIQUES

Il a été mentionné pendant la dérivation de l'équation de la chaleur thermoélectrique quelques effets magnéto-thermoélectriques (MTE), qui couplent des champs magnétiques, des champs électriques et des gradients de chaleur. Cette section aborde les fondements de la magnéto-thermoélectricité en parlant brièvement de l'impact d'un champ magnétique sur le tenseur thermoélectrique et présente certains phénomènes que l'on peut observer dans ces conditions : la magnétorésistance, l'effet Hall et l'effet Nernst.

Essentiellement, les effets magnéto-thermoélectriques sont le résultat de la perte de la diagonalité des tenseurs thermoélectriques par l'application d'un champ magnétique. En effet, les électrons sont accélérés par la force de Lorentz dans un plan perpendiculaire au vecteur du champ magnétique, ce qui génère l'apparition de termes non-nuls dans les composantes hors-diagonales de ces tenseurs. Dans le cas de systèmes anisotropes causés par un champ magnétique, le principe d'Onsager implique que [58]

$$\sigma_{ij}(B_z) = \sigma_{ji}(-B_z), \quad \kappa_{ij}(B_z) = \kappa_{ji}(-B_z), \quad S_{ij}(B_z) = S_{ji}(-B_z). \quad (\text{C.1})$$

Il est à noter que si le système est anisotrope, la deuxième relation de Thomson ne tient pas, i.e.  $\bar{\bar{\Pi}} \neq \bar{\bar{S}}T$ . En effet, Anatychuk a démontré [59] que dans le cadre des processus thermodynamiques irréversibles, le coefficient Peltier est une inégalité par rapport au coefficient Seebeck :

$$\bar{\bar{\Pi}}(\mathbf{B}) \geq \bar{\bar{S}}^\dagger(-\mathbf{B})T. \quad (\text{C.2})$$

Le seul cas où l'inégalité devient une égalité est lorsque le champ magnétique est retiré. La littérature n'est cependant pas claire concernant l'importance de cette inégalité à faible champ.

Notons également que les composants diagonaux ne peuvent pas avoir une réponse linéaire à un champ magnétique pour respecter la symétrie du système : les réponses doivent être selon des ordres pairs.



## Magnéto-résistance et effet Hall

L'effet Hall est défini comme étant le phénomène qui relie le développement d'une différence de potentiel perpendiculaire à un courant électrique lorsqu'un champ magnétique perpendiculaire aux deux autres est appliqué. En effet, si on source un courant dans la direction  $x$  mais pas dans  $y$ , le tenseur de conductivité électrique devient linéairement hors diagonal. Si un courant  $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}_d$  est injecté dans la direction  $\hat{x}$ , la dérive des électrons est affectée par une force de Lorentz

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v}_d \times \mathbf{B}). \quad (\text{C.3})$$

Par une démarche similaire à celle de Cardona [60], en introduisant  $R_H = -1/ne$ , on peut démontrer que le tenseur de conductivité électrique est

$$\overline{\overline{\sigma}}_{eff} = \frac{1}{1 + (R_H B)^2 \sigma_{xx}(0) \sigma_{yy}(0)} \begin{pmatrix} \sigma_{xx}(0) & R_H B \sigma_{xx}(0) \sigma_{yy}(0) \\ -R_H B \sigma_{xx}(0) \sigma_{yy}(0) & \sigma_{yy}(0) \end{pmatrix}. \quad (\text{C.4})$$

Il ressort clairement de ces équations deux choses : un champ magnétique diminue l'amplitude de tous les tenseur et les composantes hors-diagonales peuvent y répondre linéairement. De plus, puisque la loi de Wiedemann-Franz fait la relation entre transport de charge et transport de chaleur on peut dériver la contribution électronique au tenseur de conductivité thermique d'une manière similaire.

## Effet Nernst

L'effet Nernst est le phénomène où un champ électrique est développé perpendiculairement à un gradient de température lorsqu'un champ magnétique est appliqué orthogonalement aux deux. Ce gradient de température est donné par

$$\mathbf{E}_N = \overline{\overline{N}}[\nabla T \times \mathbf{B}]. \quad (\text{C.5})$$

Le coefficient Nernst d'un matériau est donc défini [61]

$$N_{xx} = \frac{E_x/B_z}{dT/dy}. \quad (\text{C.6})$$

Dans ces conditions, le système d'équation est résolu avec  $j_e^x = j_e^y = j_q^y = \nabla_y T = 0$ , dont la solution implique que

$$\begin{cases} S_{yx} = N_{xx}B_z \\ S_{xy} = N_{yy}B_z \end{cases} \quad (\text{C.7})$$

et par le principe d'Onsager généralisé,  $N_{xx}B_z = -N_{yy}B_z$ . Cet effet est présenté plus distinctement des autres puisqu'il est celui dont l'inscription dans le tenseur magnéto-thermoélectrique se fait le plus simplement car il est plus intimement relié au coefficient Seebeck que les autres.

### Effet Ettingshausen

L'effet Ettingshausen est le phénomène magnéto-thermoélectrique où un courant électrique circulant dans un champ magnétique engendre un gradient de température perpendiculaire aux deux. Le gradient de température est donné par

$$\nabla T_E = \overline{\overline{P}}[\mathbf{J}_e \times \mathbf{B}]. \quad (\text{C.8})$$

Le coefficient Ettingshausen est défini

$$P_{xx} = \frac{\nabla_x T}{j_e^y B_z}. \quad (\text{C.9})$$

Pour  $\nabla_x T = j_e^y = j_q^x = j_q^y = 0$ , la solution au premier ordre de l'équation matricielle MTE donne

$$P_{yy} = \frac{S_{xy}T\sigma_{yy}}{\kappa_{yy}\sigma_{yy}} + (S_{xx} - S_{yy})TR_H B. \quad (\text{C.10})$$

Popovic [61] propose que les coefficients de Nernst et de Ettingshausen sont reliés par la relation de Bridgman

$$P = NT/\kappa, \quad (\text{C.11})$$

alors que la solution dérivée propose plutôt que la relation de proportionnalité n'est pas exactement conservée pour les matériaux ayant un coefficient Seebeck anisotrope.

### Effet Righi-Leduc

L'effet Righi-Leduc est un troisième effet MTE qui relie l'apparition d'un gradient de température perpendiculaire à un autre gradient de température lorsqu'un champ magnétique est

appliqué :

$$\nabla T_{RL} = \bar{\bar{S}}_{RL}[\nabla T \times \mathbf{B}]. \quad (\text{C.12})$$

La solution au premier ordre de l'équation matricielle avec  $j_e^x = j_e^y = E_y = 0$  est

$$S_{RL}^{yy} = -\frac{\kappa_{yx} - \sigma_{yx}\Pi_{xx}S_{xx}}{\kappa_{yy}}. \quad (\text{C.13})$$

## ANNEXE D    COMPORTEMENT SPECTRAL DU SIGNAL HORS PHASE DE LA MÉTHODE $3\omega$

La forme et l'amplitude du signal hors phase obtenu par la méthode  $3\omega$  sur un échantillon repose essentiellement sur sa dimension, sur sa diffusivité et sa conductivité thermique. Cette courte section présente des pistes pour améliorer la réponse de matériaux qui génèrent de faibles signaux à  $3\omega$ .

L'équation (3.12) est l'approximation au premier ordre de la solution exacte. Réduite pour découpler les différents effets dimensionnels, la partie hors phase s'exprime par

$$V_Y^{RMS} = -\frac{4I_{RMS}^3 L R R'}{\pi^4 \kappa A} \frac{2\omega\gamma}{(2\omega\gamma)^2 + 1} = -\frac{4I_{RMS}^3 \rho_e \rho'_e}{\pi^4 \kappa} \left(\frac{L}{A}\right)^3 \frac{2\omega\gamma}{(2\omega\gamma)^2 + 1}. \quad (D.1)$$

Il découle de cette équation que l'amplitude du signal est modulé par le cube du rapport de la longueur sur la surface transverse : pour avoir un bon rapport signal sur bruit, la longueur selon laquelle la différence de potentiel est mesurée doit être grande et la section doit être minimale. Si le courant injecté dans le système est celui qui amène une accumulation maximale de 1 K, l'amplitude maximale du signal hors phase se calcule alors par :

$$V_Y^{RMS} = -\frac{\rho'_e}{4} \sqrt{\frac{\pi \kappa}{\rho_e}} \left(\frac{(1K)}{A}\right)^{3/2}. \quad (D.2)$$

En d'autres mots, la longueur de l'échantillon n'influence pas l'amplitude du signal à chauffage égal, mais encore une fois elle est améliorée par une section plus petite. En contre partie, le maximum d'amplitude diminue de manière quadratique avec la longueur selon l'équation (3.16) et une partie du bruit d'un lock-in varie généralement en  $1/f$ , en plus des autres sources intrinsèques. Si on modélise ce bruit avec  $S(\omega) = a/\omega$ , le rapport signal sur bruit (SNR) est calculé

$$\text{SNR} = \frac{-\frac{4I_{RMS}^3 \rho_e \rho'_e}{\pi^4 \kappa} \left(\frac{L}{A}\right)^3 \frac{2\omega\gamma}{(2\omega\gamma)^2 + 1}}{a/\omega} = -\frac{I_{RMS}^3 \rho_e \rho'_e L}{a \pi c_p \rho} \left(\frac{1}{A}\right)^3 \frac{(2\omega\gamma)^2}{(2\omega\gamma)^2 + 1} \quad (D.3)$$

L'ajustement d'une courbe sur les données expérimentales est beaucoup plus fiable si elle est faite sur des fréquences près de celle associée au signal maximal. Si on recherche une diffusivité thermique à l'aide de la fréquence de signal hors phase maximal, la présence de bruit sur la mesure induira une incertitude sur la position de ce maximum sur le spectre. Le

SNR près du signal maximum est :

$$\text{SNR}_{\max} = \frac{-\frac{2I_{RMS}^3 \rho_e \rho'_e}{\pi^4 \kappa} \left(\frac{L}{A}\right)^3}{a/\omega_{max}} = -\frac{2I_{RMS}^3 \rho_e \rho'_e}{a\pi^4 c_p \rho} \frac{2.2245^2}{A^3} L. \quad (\text{D.4})$$

En appliquant encore le critère d'accumulation maximale de 1 K,

$$\text{SNR}_{\max}^{1K} = -\frac{(2.2245)^2 \rho'_e}{4ac_p \rho} \sqrt{\frac{\pi}{\rho_e}} \left(\frac{(1K)\kappa}{A}\right)^{3/2} \frac{1}{L^2}. \quad (\text{D.5})$$

Il devient évident qu'il est préférable, d'un point de vue de rapport signal sur bruit, que l'échantillon analysé soit le plus court possible pour avoir une précision optimale sur la mesure. Pour bien retirer le bruit en  $1/f$ , le lock-in doit avoir une constante de temps plus longue ; la mesure doit donc être faite sur une plus longue période de temps pour bien filtrer le signal, ce qui peut ralentir considérablement le temps de mesure.

Le lock-in peut avoir de la difficulté à extraire le signal à  $3\omega$  du signal à  $1\omega$  ; on souhaitera alors maximiser le rapport entre les deux. Pour l'amplitude à  $3\omega$ , ce rapport dans l'hypothèse de l'augmentation de 1 K s'exprime

$$\text{SNR}_{3\omega/1\omega} = \frac{-\frac{2I_{RMS}^3 \rho_e \rho'_e}{\pi^4 \kappa} \left(\frac{L}{A}\right)^3}{I_{RMS} \rho_e L/A} = -\frac{\rho'_e}{2\pi} \left(\frac{(1K)}{A\rho_e}\right). \quad (\text{D.6})$$

La seule variable libre pour optimiser ce rapport est la section. Ainsi, si le coefficient en température est faible, il faudra minimiser la section de l'échantillon.

En conclusion, on peut généralement améliorer le ratio signal sur bruit en diminuant les dimensions de l'échantillon à analyser.